

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報（A）

(11)特許出願公開番号  
特開2001－312055  
（P2001－312055A）

(43)公開日 平成13年11月9日(2001.11.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
C 0 7 C 39/15		C 0 7 C 39/15	
39/17		39/17	
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
5/134		5/134	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L （全 93 頁） 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001－28335(P2001－28335)

(22)出願日 平成13年2月5日(2001.2.5)

(31)優先権主張番号 特願2000－41595(P2000－41595)

(32)優先日 平成12年2月18日(2000.2.18)

(33)優先権主張国 日本（J P）

(31)優先権主張番号 特願2000－49638(P2000－49638)

(32)優先日 平成12年2月25日(2000.2.25)

(33)優先権主張国 日本（J P）

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 阿出川 豊

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 白川 浩司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 （外4名）

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 高解像力を有するポジ型電子線又はX線レジスト組成物、更に高解像力に加えて高感度なポジ型電子線又はX線レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 （A）電子線あるいはX線の照射により酸を発生する化合物、（B1）酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する分子量1000を超え、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、を含有するポジ型レジスト組成物において、該低分子溶解阻止化合物の酸の作用により分解しうる基以外の部分に2個以上のトリフェニルメタン構造が非共役的に連結した構造を有することを特徴とするポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

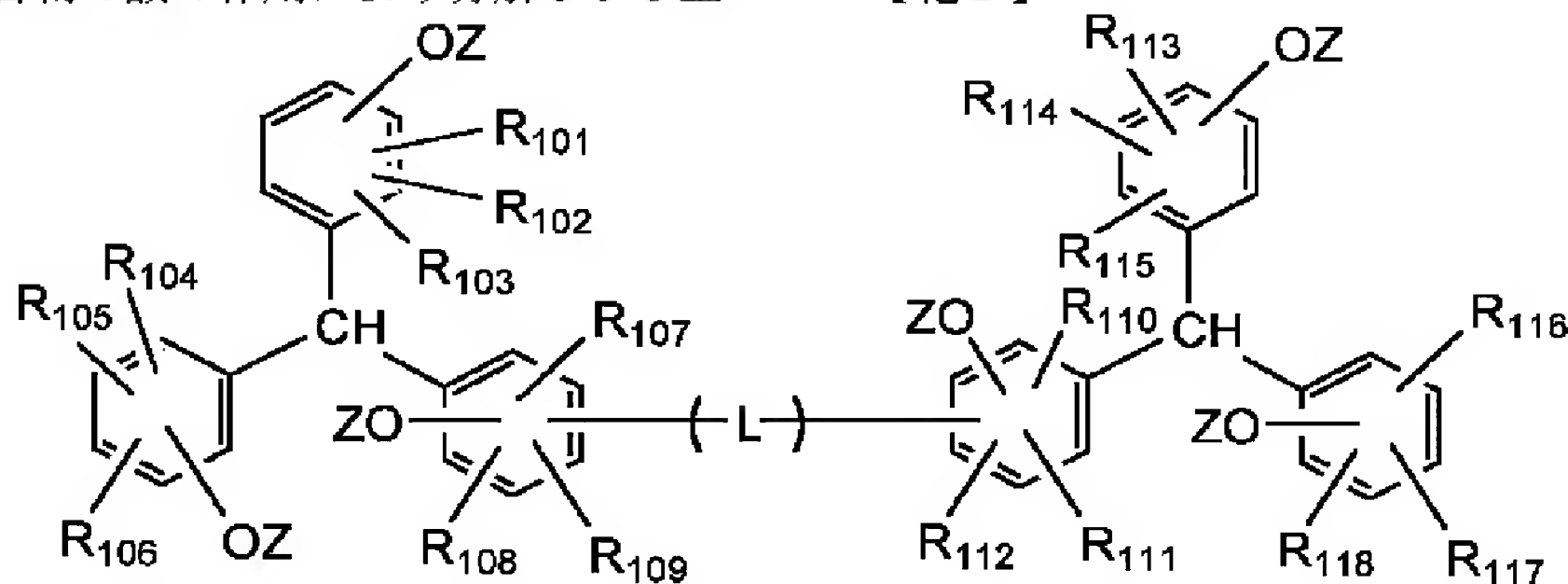
【請求項1】 (A) 電子線あるいはX線の照射により酸を発生する化合物、

(B1) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する分子量1000を超え、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、を含有するポジ型レジスト組成物において、該低分子溶解阻止化合物の酸の作用により分解しうる基\*

\* 以外の部分に2個以上のトリフェニルメタン構造が非共役的に連結した構造を有することを特徴とするポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

【請求項2】 該低分子溶解阻止化合物が以下の一般式(b1)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1記載のポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

## 【化1】



(b1)

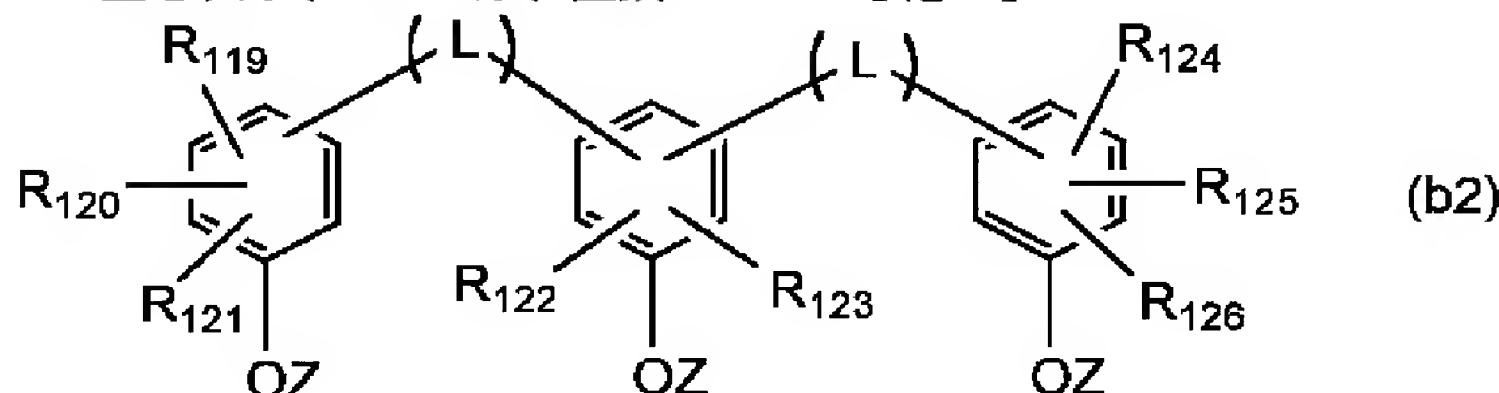
一般式(b1)中、R<sub>101</sub>～R<sub>118</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基を表す。Lは、置換基を有してもよい、メチレン基を表す。Zは、同一でも異なってもよく、水素原子、-A<sup>0</sup>、-R<sup>200</sup>-COOA<sup>0</sup>、-ArOB<sup>0</sup>である。ただし、Zのうち50モル%以上は水素原子ではない。A<sup>0</sup>は、-C(R<sup>201</sup>)(R<sup>202</sup>)(R<sup>203</sup>)、-Si(R<sup>201</sup>)(R<sup>202</sup>)(R<sup>203</sup>)、-C(R<sup>204</sup>)(R<sup>205</sup>)-OR<sup>206</sup>を表す。B<sup>0</sup>は、A<sup>0</sup>または-COOA<sup>0</sup>を表す。R<sup>200</sup>は、単結合、置換基を有してもよい2価の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を表し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基を表す。R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>、R<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を表し、R<sup>206</sup>は、直鎖

20 ※ 状アルキル基、分岐状アルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、R<sup>201</sup>～R<sup>203</sup>のうち少なくとも2つは水素原子以外の基であり、また、R<sup>201</sup>～R<sup>203</sup>、及びR<sup>204</sup>～R<sup>206</sup>のうちの2つの基が互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項3】 (A) 電子線あるいはX線の照射により酸を発生する化合物、

(B2) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する分子量1000を超え、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、を含有するポジ型レジスト組成物において、該低分子溶解阻止化合物が部分構造として以下の一般式(b2)で表される構造を3個以上含み、該構造が非共役的に連結されていることを特徴とするポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

## 【化2】



(b2)

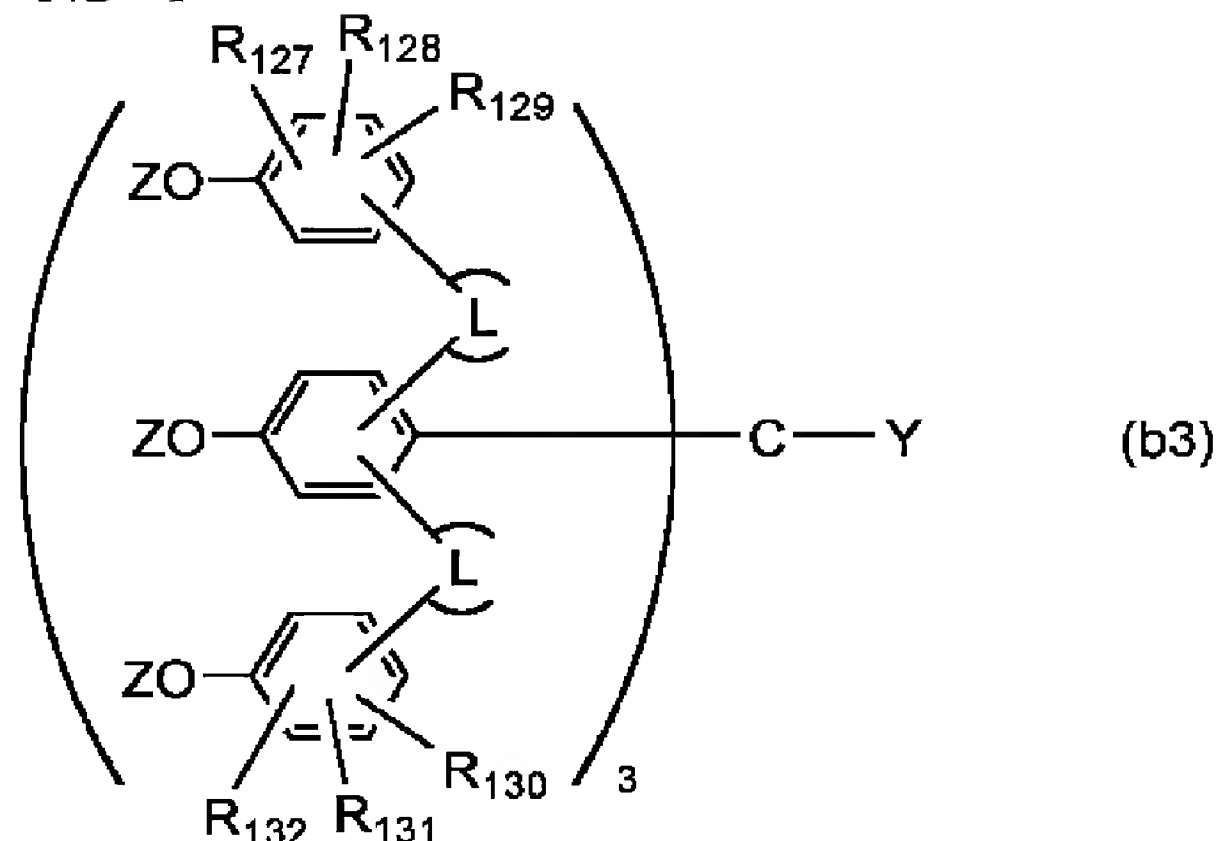
一般式(b2)中、R<sub>119</sub>～R<sub>126</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基を表す。Lは、置換基を有してもよい、メチレン基を表す。Zは、同一でも異なってもよく、水素原子、-A<sup>0</sup>、-R<sup>200</sup>-COOA<sup>0</sup>、-ArOB<sup>0</sup>である。ただし、Zのうち50モル%以上は水素原子ではない。A<sup>0</sup>は、-C(R<sup>201</sup>)(R<sup>202</sup>)(R<sup>203</sup>)、-Si(R<sup>201</sup>)(R<sup>202</sup>)(R<sup>203</sup>)、-C(R<sup>204</sup>)(R<sup>205</sup>)-OR<sup>206</sup>を表す。B<sup>0</sup>は、A<sup>0</sup>または-COOA<sup>0</sup>を★50

★表す。R<sup>200</sup>は、単結合、置換基を有してもよい2価の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を表し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基を表す。R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>、R<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を表し、R<sup>206</sup>は、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、R<sup>201</sup>～R<sup>203</sup>のうち少なくとも2つは水

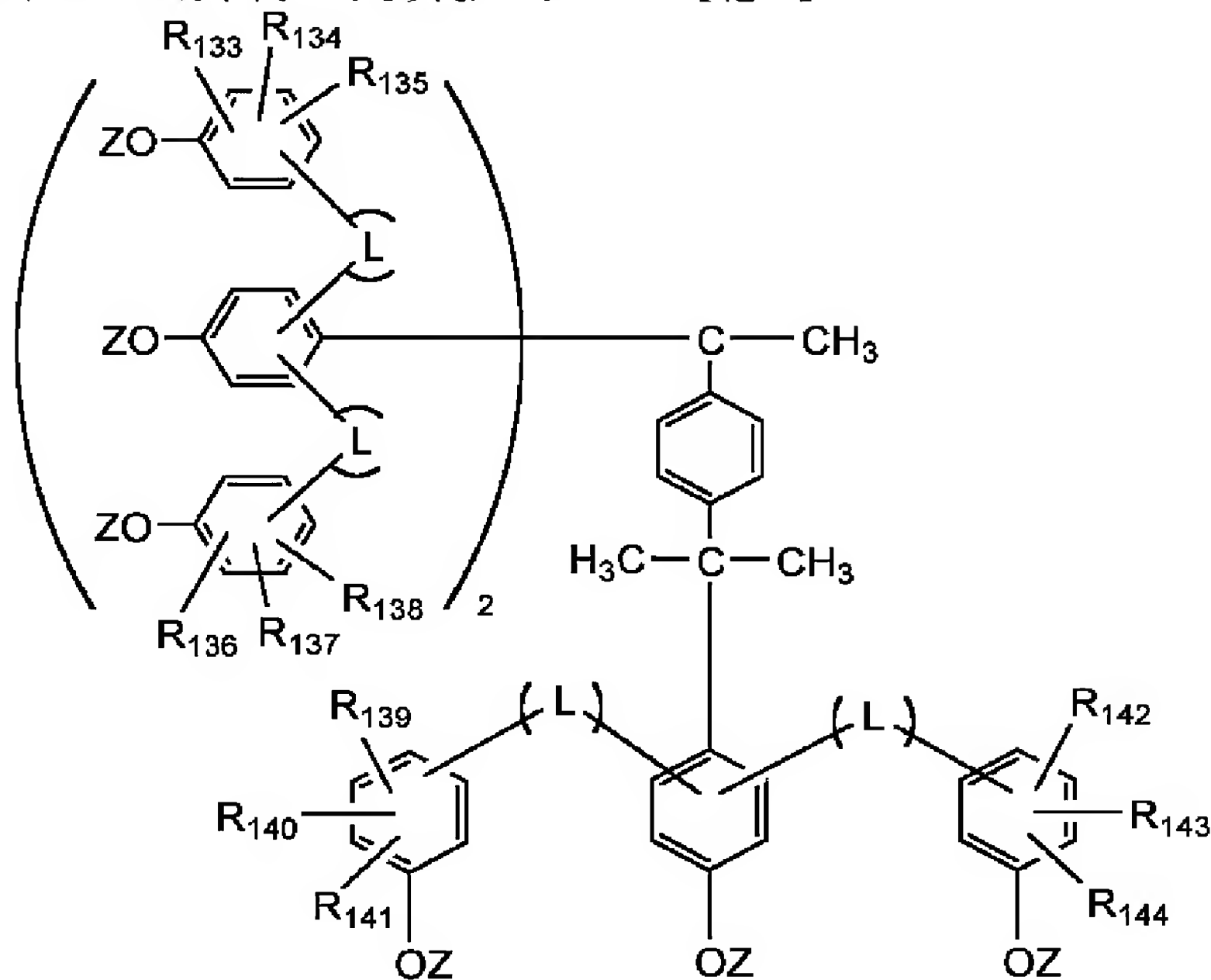
素原子以外の基であり、また、 $R^{201} \sim R^{203}$ 、及び $R^{204} \sim R^{206}$ のうちの2つの基が互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項4】 該低分子溶解阻止化合物が以下の一般式(b3)及び一般式(b4)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項3に記載のポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

【化3】



一般式(b3)中、 $R_{127} \sim R_{132}$ は、同一でも異なって\*



一般式(b4)中、 $R_{133} \sim R_{144}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基を表す。Lは、置換基を有してもよい、メチレン基を表す。Zは、同一でも異なってもよく、水素原子、 $-A^0$ 、 $-R^{200}-COOA^0$ 、 $-ArOB^0$ である。ただし、Zのうち50モル%以上は水素原子ではない。 $A^0$ は、 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$ 、 $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$ 、 $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ を表す。 $B^0$ は、 $A^0$ または $-COOA^0$ を表す。 $R^{200}$ は、単結合、置換基を有してもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を表し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価以上の芳香族炭化水素基を表す。 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を表し、 $R^{206}$ は、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、 $R^{201} \sim R^{203}$ のうち少なくとも2つは水素原子以外の基であり、また、 $R^{201} \sim R^{203}$ 、及び $R^{204} \sim R^{206}$ のうちの2つの基が互いに結合して環を形成してもよい。Yは、水素原子またはメチル基を表す。

※50

\*もよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基を表す。Lは、置換基を有してもよい、メチレン基を表す。Zは、同一でも異なってもよく、水素原子、 $-A^0$ 、 $-R^{200}-COOA^0$ 、 $-ArOB^0$ である。ただし、Zのうち50モル%以上は水素原子ではない。 $A^0$ は、 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$ 、 $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$ 、 $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ を表す。 $B^0$ は、 $A^0$ または $-COOA^0$ を表す。 $R^{200}$ は、単結合、置換基を有してもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を表し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価以上の芳香族炭化水素基を表す。 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を表し、 $R^{206}$ は、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、 $R^{201} \sim R^{203}$ のうち少なくとも2つは水素原子以外の基であり、また、 $R^{201} \sim R^{203}$ 、及び $R^{204} \sim R^{206}$ のうちの2つの基が互いに結合して環を形成してもよい。Yは、水素原子またはメチル基を表す。

【化4】

※ $R^{205})-OR^{206}$ を表す。 $B^0$ は、 $A^0$ または $-COOA^0$ を表す。 $R^{200}$ は、単結合、置換基を有してもよい2価の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を表し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基を表す。 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を表し、 $R^{206}$ は、直鎖

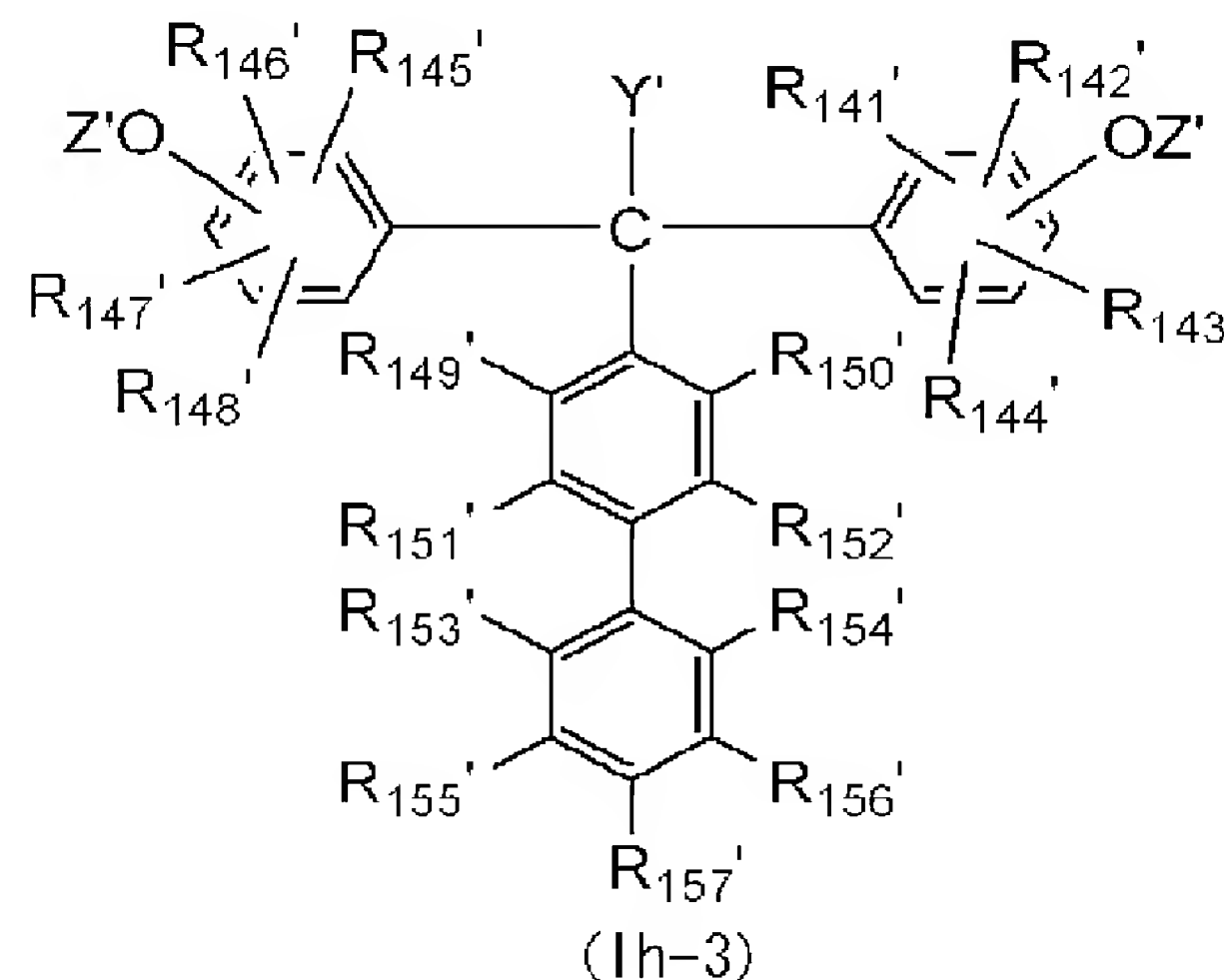
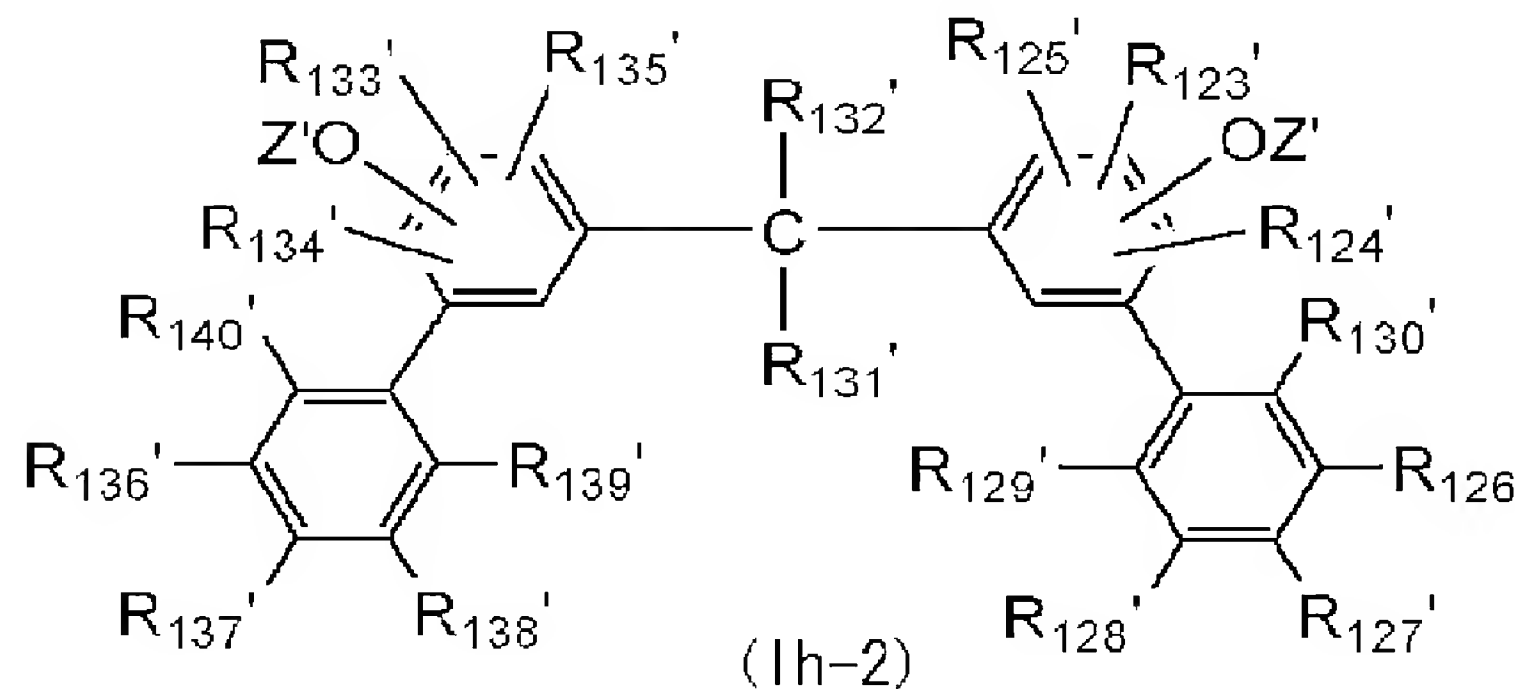
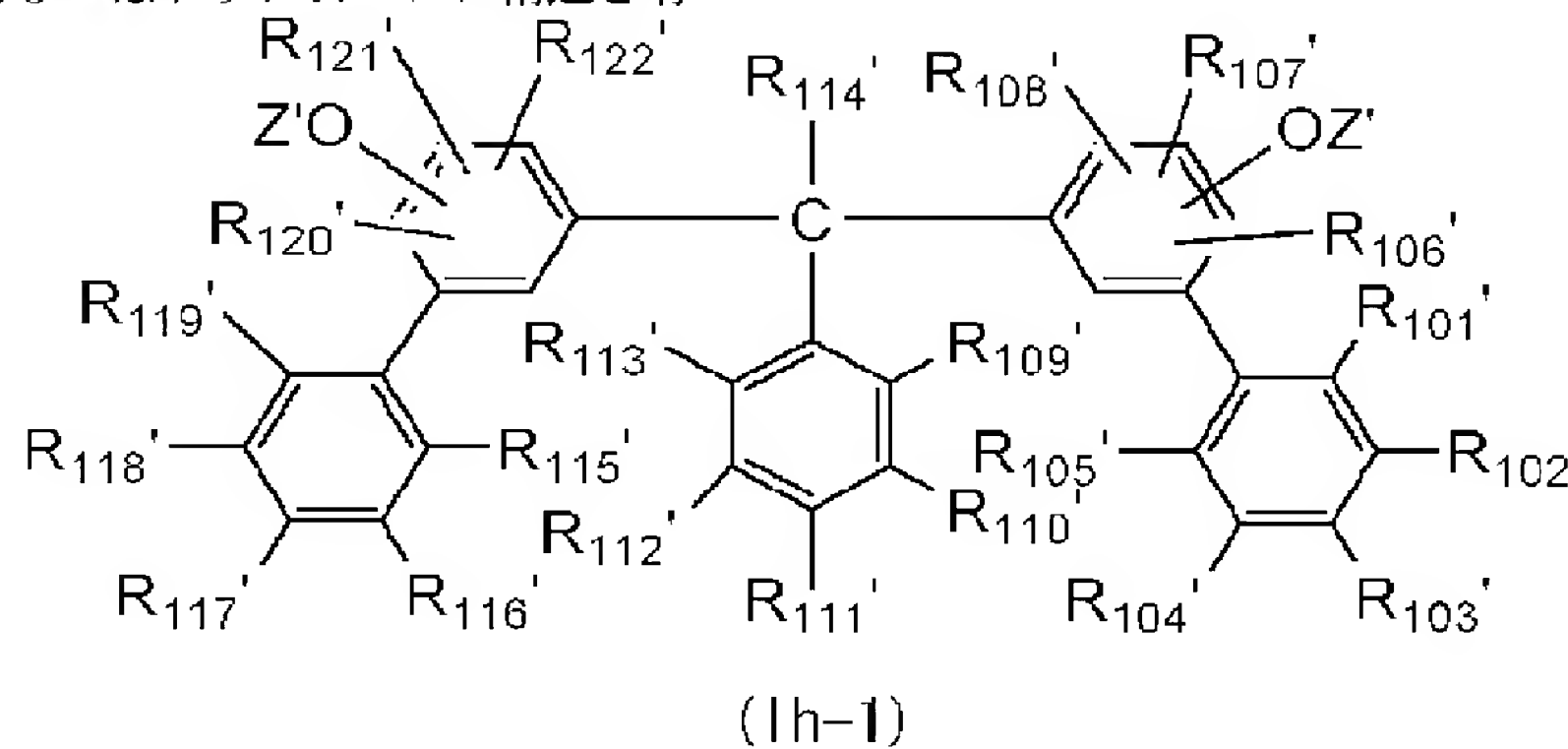
状アルキル基、分岐状アルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、 $R^{201} \sim R^{203}$ のうち少なくとも2つは水素原子以外の基であり、また、 $R^{201} \sim R^{203}$ 、及び $R^{204} \sim R^{206}$ のうちの2つの基が互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項5】 (A) 電子線あるいはX線の照射により酸を発生する化合物、(B3) 酸の作用により分解する基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を含有し、該低分子溶解阻止化合物が、部分構造としてビフェニル構造あるいはトリフェニレン構造を有

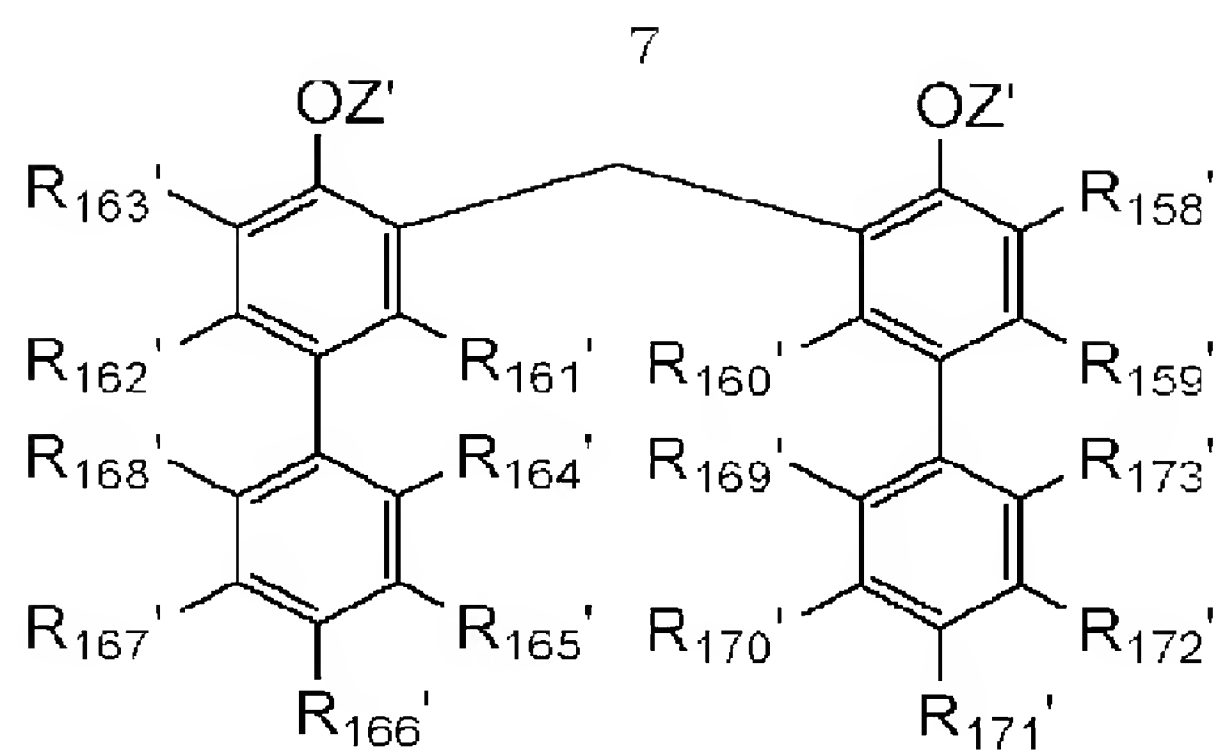
10 【化5】

\* し、該酸により分解する基に含有するベンゼン環以外の部分のベンゼン環総数が3個以上13個以下であることを特徴とするポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

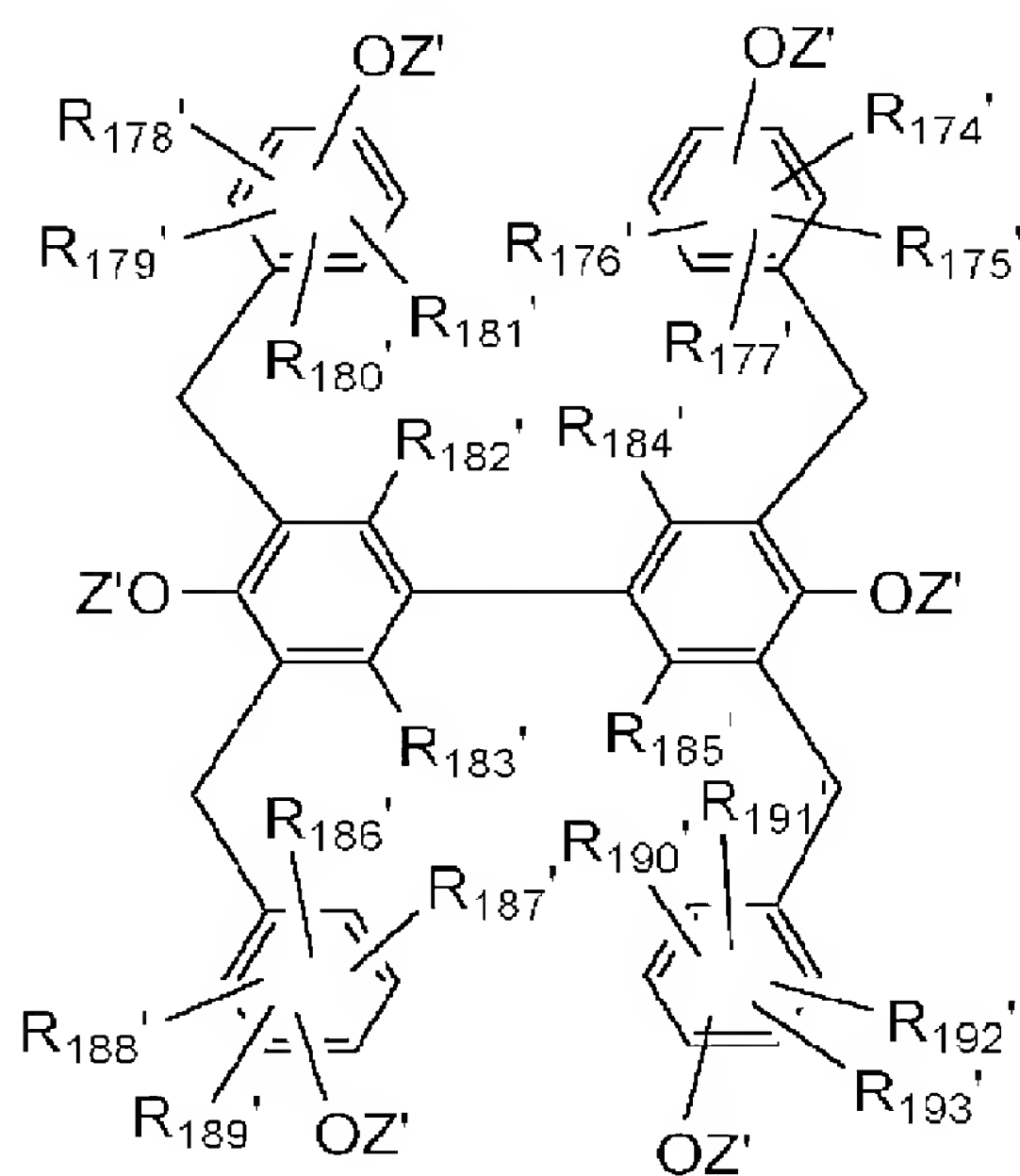
【請求項6】 該低分子溶解阻止化合物が、以下の一般式(Ih-1)～(Ih-7)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項5記載のポジ型電子線またはX線レジスト組成物。



【化6】



(Ih-4)

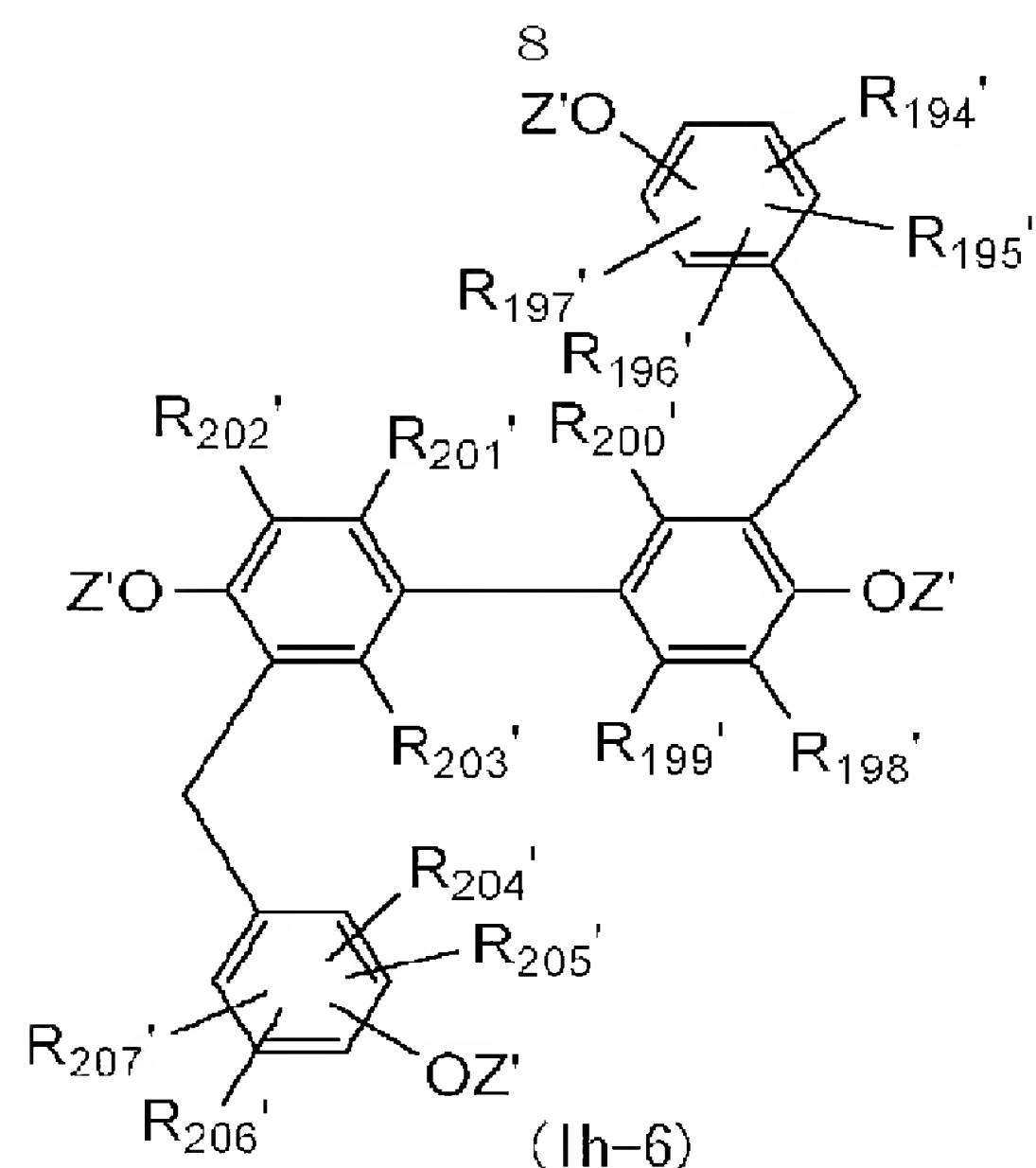


(Ih-5)

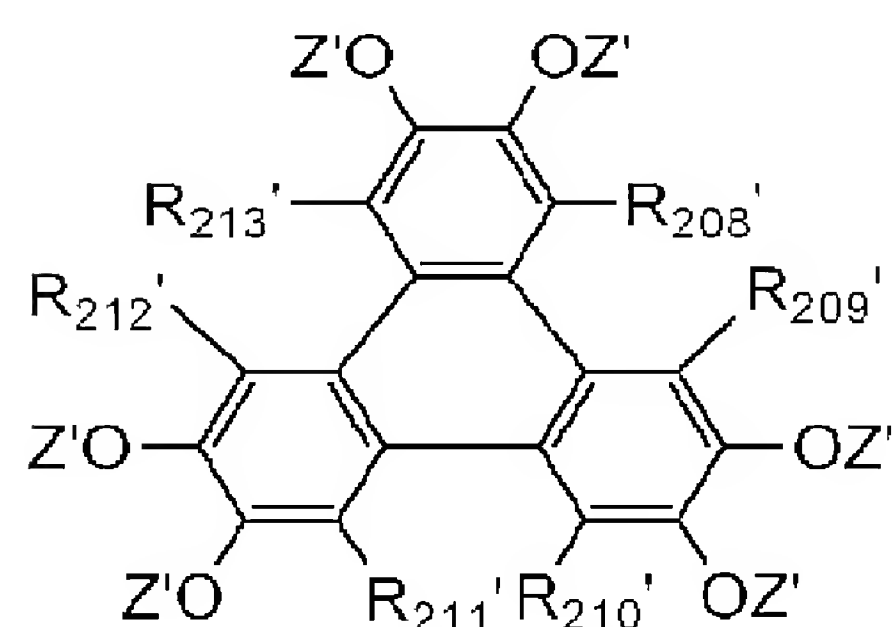
【化7】

(5)

特開2001-312055



(Ih-6)



(Ih-7)

上記式 (Ih-1) ~ (Ih-7) において、R<sub>101'</sub> ~ R<sub>110'</sub>、R<sub>112'</sub> ~ R<sub>213'</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、又はアルケニル基を表す。R<sub>111'</sub>は、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、アルケニル基又はフェニル基を表す。R<sub>131'</sub>とR<sub>132'</sub>とは、互いに結合して環を形成してもよい。Y'は水素あるいはメチル基を表す。同一分子中の複数のZ'は、同一でも異なってもよい。Z'は、水素原子、-A<sup>0'</sup>、-R<sub>300</sub>-COOA<sup>0'</sup>又は-Ar-OB<sup>0'</sup>を表す。ただし、上記式 (Ih-1) ~ (Ih-4) においてZ'の90モル%以上は水素ではない。また、上記式 (Ih-5) ~ (Ih-7) においてZ'の50モル%以上は水素ではない。

A<sup>0'</sup>は、-C(R<sub>301</sub>)(R<sub>302</sub>)(R<sub>303</sub>)、-Si(R<sub>301</sub>)(R<sub>302</sub>)(R<sub>303</sub>)又は-C(R<sub>304</sub>)(R<sub>305</sub>)-OR<sub>306</sub>を表す。B<sup>0'</sup>は、-A<sup>0'</sup>又は-COOA<sup>0'</sup>を表す。R<sub>300</sub>は、単結合、置換基を有していてもよい、2価の脂肪族もしくは芳香族基を表す。Arは、置

換基を有していてもよい2価の芳香族基を表す。

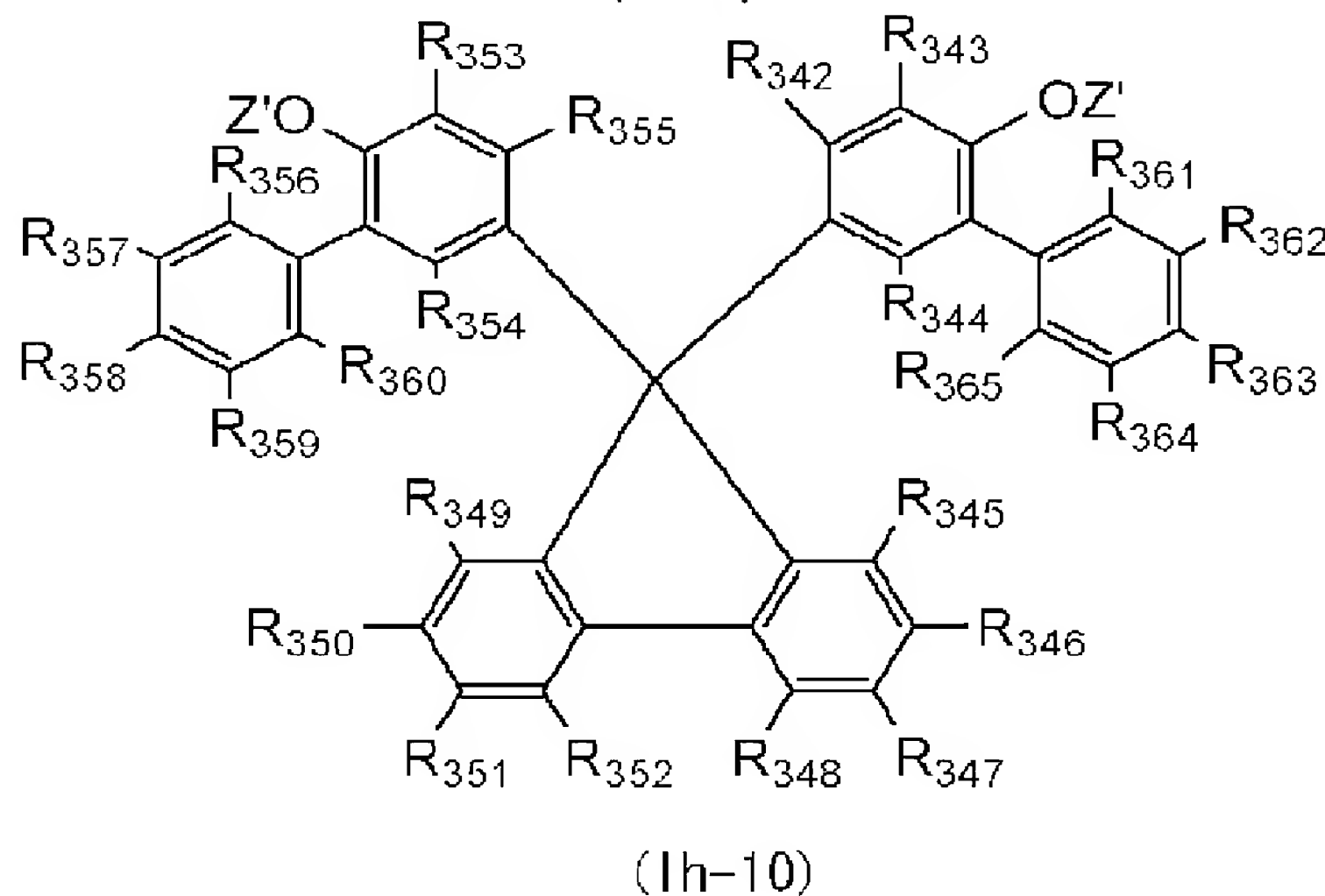
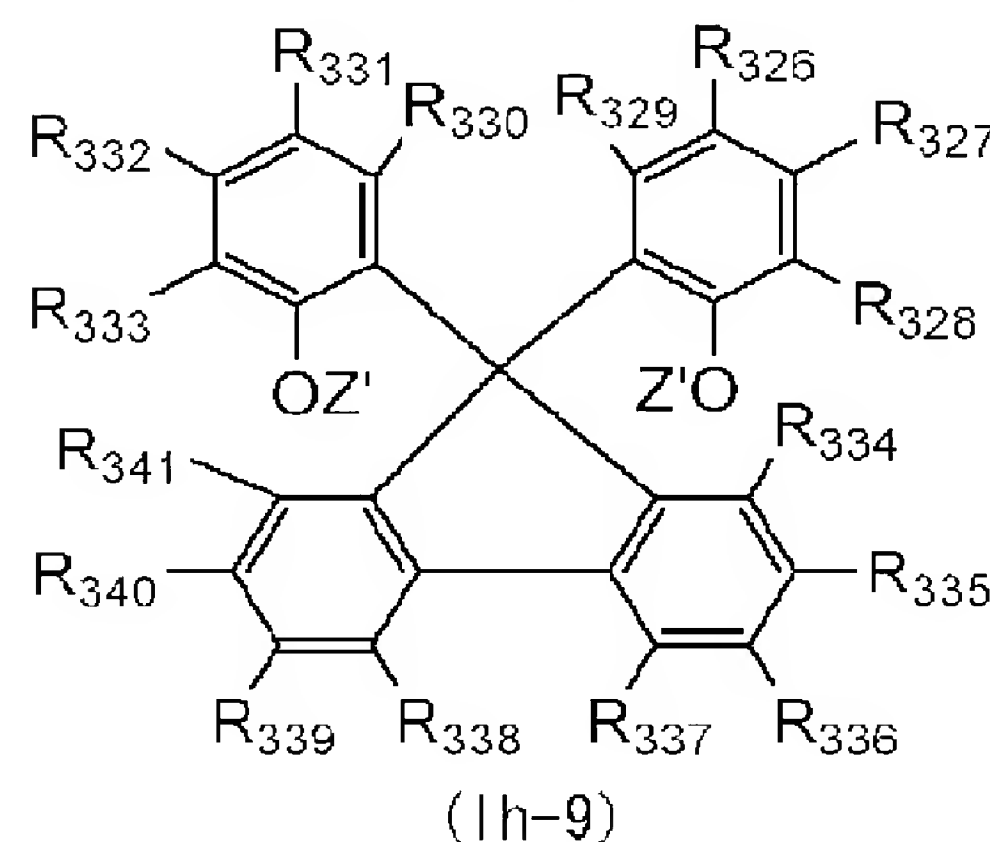
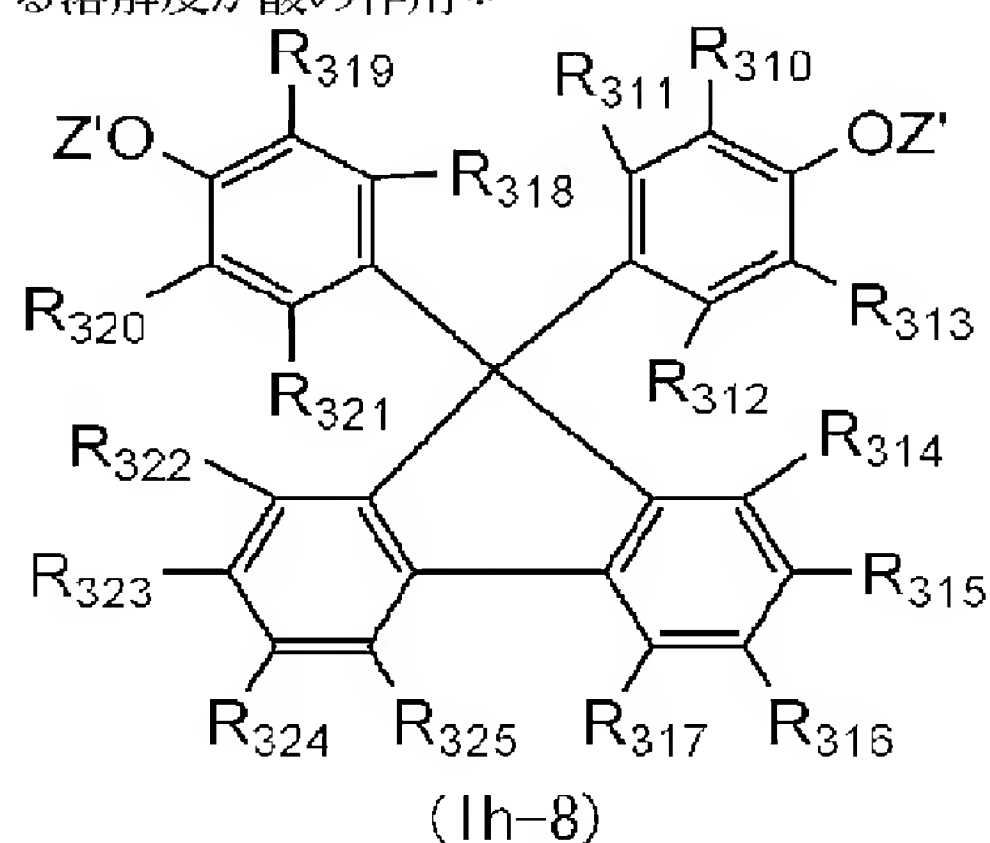
R<sub>301</sub>、R<sub>302</sub>、R<sub>303</sub>、R<sub>304</sub>、R<sub>305</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖及び分岐アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。R<sub>306</sub>は、アルキル基又はアリール基を表す。R<sub>301</sub>～R<sub>303</sub>のうち任意の2つ、あるいはR<sub>304</sub>～R<sub>306</sub>のうち任意の2つが結合して環を形成していてもよい。

【請求項7】 (A) 電子線あるいはX線の照射により酸を発生する化合物、(B4) 酸の作用により分解する基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用\*

\*により増大する分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を含有し、該低分子溶解阻止化合物が、部分構造としてフルオレン構造を有することを特徴とするポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

【請求項8】 該低分子溶解阻止化合物が、以下の一般式(Ih-8)～(Ih-10)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項7記載のポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

【化8】





上記式(Ih-8)～(Ih-10)において、R<sub>310</sub>～R<sub>365</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、又はアルケニル基を表す。R<sub>311</sub>とR<sub>318</sub>、R<sub>329</sub>とR<sub>330</sub>、R<sub>342</sub>とR<sub>355</sub>は互いに単結合で環を形成してもよい。Z'は、前記と同義であるが、同一分子中の複数のZ'は、同一でも異なってもよい。分子中のZ'の90モル%以上は水素ではない。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポジ型電子線又はX線レジスト組成物に関し、特に電子線又はX線露光に対して解像力に優れたポジ型電子線又はX線レジスト組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】i線レジスト、KrFエキシマレーザーレジスト、ArFエキシマレーザーレジスト等では、レジストが露光波長に吸収を持っているために露光表面と底部では底部の方が露光量が少なくなってしまう、ポジ型レジストの場合、テーパ形状と呼ばれるパターンプロファイルになるのが一般的である。

【0003】しかしながら、電子線レジストの場合、入射する電子が電荷を持ち、レジストを構成する物質の原子核や電子と相互作用を及ぼしあうため、電子線がレジスト膜に入射すれば必ず散乱が起こる(電子の散乱については「THOMPSON, WILLSON, BOWDEN, "Introduction to Microlithography" ACS Symposium series 219, p47-63」に記載されている。)。そのため露光部では、レジスト膜表面よりも底部のほうで露光面積が大きくなってしまい、ポジ型レジストの場合、逆テーパ形状と呼ばれるパターンプロファイルになるという問題があった。また微細パターンを解像するためにビーム径を絞って露光しても、この散乱によって露光面積が広がり、解像力\*

\*が劣化するという問題もあった。また、X線リソグラフィにおいても、類似の解像力劣化という問題があった。

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高解像力を有するポジ型電子線又はX線レジスト組成物、更に高解像力に加えて高感度なポジ型電子線又はX線レジスト組成物を提供することにある。

##### 【0005】

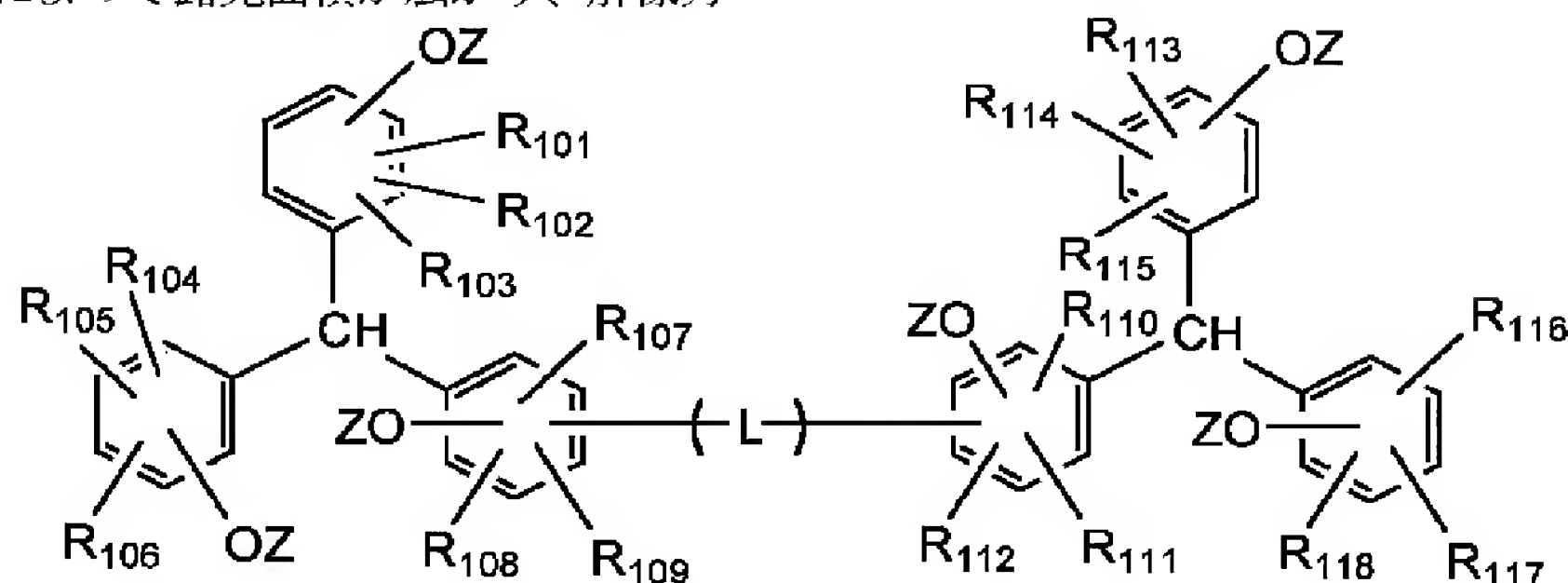
10 【課題を解決するための手段】即ち、本発明によれば、ポジ型電子線又はX線レジスト組成物に電子線あるいはX線の照射により酸を発生する化合物、特定の低分子溶解阻止化合物を添加することにより、本発明の上記目的が達成されることを見出した。即ち、本発明は下記構成である。

【0006】(1) (A)電子線あるいはX線の照射により酸を発生する化合物、(B1)酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する分子量1000を超え、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、を含有するポジ型レジスト組成物において、該低分子溶解阻止化合物の酸の作用により分解しうる基以外の部分に2個以上のトリフェニルメタン構造が非共役的に連結した構造を有することを特徴とするポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

【0007】(2) 該低分子溶解阻止化合物が以下の一般式(b1)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする前記(1)記載のポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

##### 【0008】

##### 【化9】



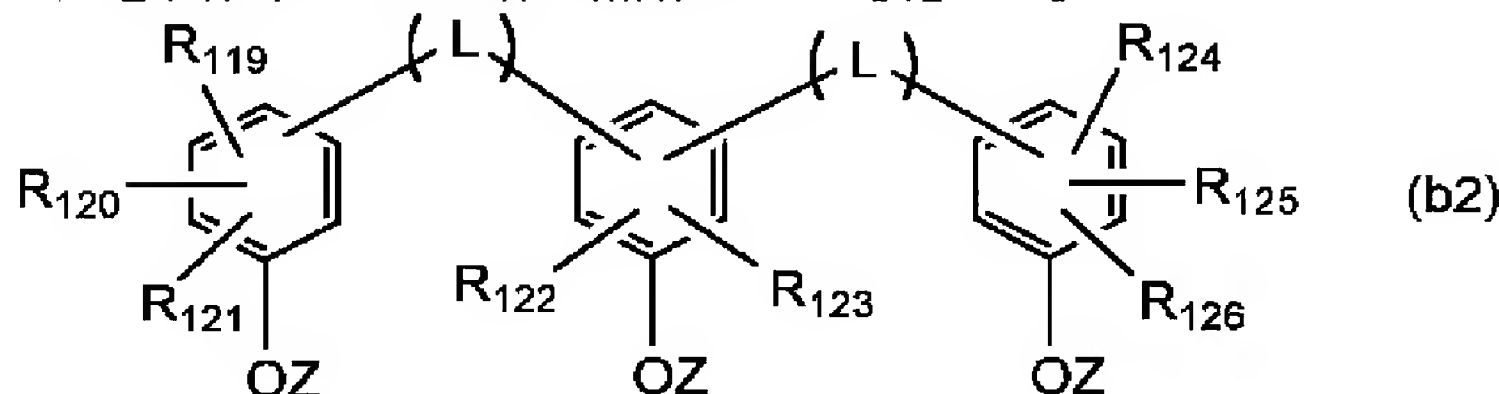
(b1)

【0009】一般式(b1)中、R<sub>101</sub>～R<sub>118</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基を表す。Lは、置換基を有してもよい、メチレン基を表す。Zは、同一でも異なってもよく、水素原子、-A<sup>0</sup>、-R<sup>200</sup>-COOA<sup>0</sup>、-ArOB<sup>0</sup>である。ただし、Zの

※うち50モル%以上は水素原子ではない。A<sup>0</sup>は、-C(R<sup>201</sup>)(R<sup>202</sup>)(R<sup>203</sup>)、-Si(R<sup>201</sup>)(R<sup>202</sup>)(R<sup>203</sup>)、-C(R<sup>204</sup>)(R<sup>205</sup>)-OR<sup>206</sup>を表す。B<sup>0</sup>は、A<sup>0</sup>または-COOA<sup>0</sup>を表す。R<sup>200</sup>は、単結合、置換基を有してもよい2価の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を表し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を

有してもよい2価の芳香族炭化水素基を表す。 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を表し、 $R^{206}$ は、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、 $R^{201} \sim R^{203}$ のうち少なくとも2つは水素原子以外の基であり、また、 $R^{201} \sim R^{203}$ 、及び $R^{204} \sim R^{206}$ のうちの2つの基が互いに結合して環を形成してもよい。

【0010】(3) (A) 電子線あるいはX線の照射\*10



【0012】一般式(b2)中、 $R_{119} \sim R_{126}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基を表す。 $L$ は、置換基を有してもよい、メチレン基を表す。 $Z$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、 $-A^0$ 、 $-R^{200}-COOA^0$ 、 $-ArOB^0$ である。ただし、 $Z$ のうち50モル%以上は水素原子ではない。 $A^0$ は、 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$ 、 $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$ 、 $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ を表す。 $B^0$ は、 $A^0$ または $-COOA^0$ を表す。 $R^{200}$ は、単結合、置換基を有してもよい2価の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を表し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基を表す。 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を表し、 $R^{206}$ は、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、 $R^{201} \sim R^{203}$ のうち少なくとも2つは水素原子以外の基であり、また、 $R^{201} \sim R^{203}$ 、及び $R^{204} \sim R^{206}$ のうちの2つの基が互いに結合して環を形成してもよい。

【0013】(4) 該低分子溶解阻止化合物が以下の一般式(b3)及び一般式(b4)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする前記(3)に記載のポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

【0014】

【化11】

※

\*により酸を発生する化合物、(B2)酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する分子量1000を超え、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、を含有するポジ型レジスト組成物において、該低分子溶解阻止化合物が部分構造として以下の一般式(b2)で表される構造を3個以上含み、該構造が非共役的に連結されていることを特徴とするポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

【0011】

【化10】

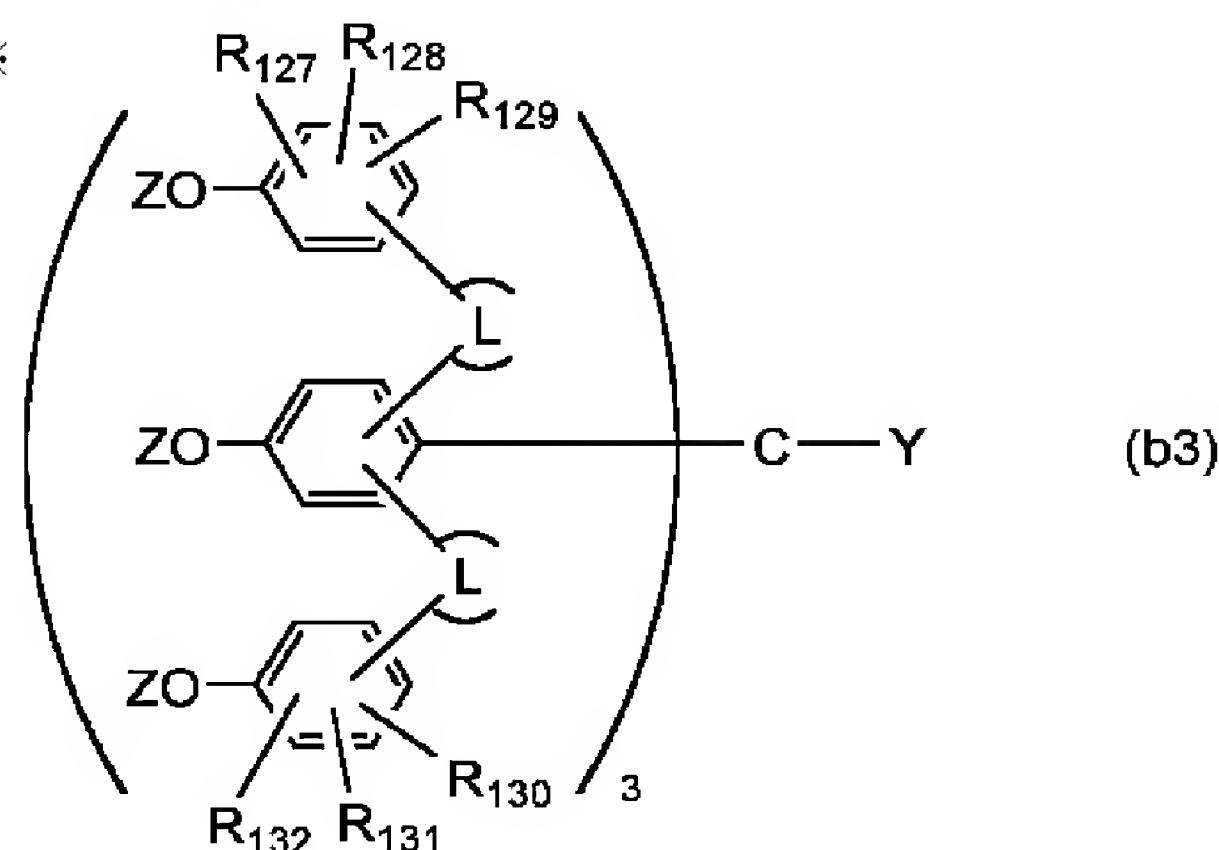
※

20

30

40

50

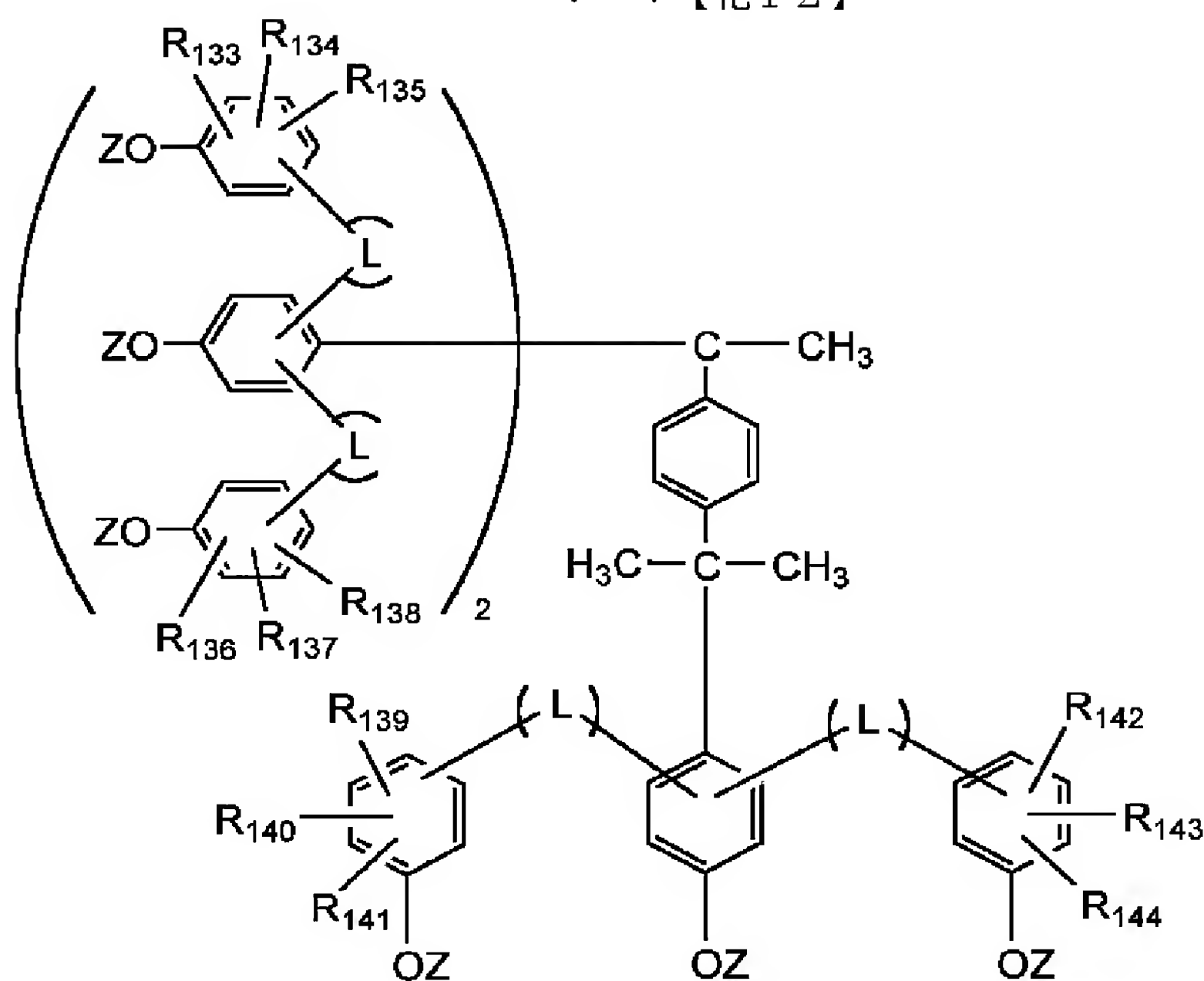


【0015】一般式(b3)中、 $R_{127} \sim R_{132}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基を表す。 $L$ は、置換基を有してもよい、メチレン基を表す。 $Z$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、 $-A^0$ 、 $-R^{200}-COOA^0$ 、 $-ArOB^0$ である。ただし、 $Z$ のうち50モル%以上は水素原子ではない。 $A^0$ は、 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$ 、 $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$ 、 $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ を表す。 $B^0$ は、 $A^0$ または $-COOA^0$ を表す。 $R^{200}$ は、単結合、置換基を有してもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を表し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価以上の芳香族炭化水素基を表す。 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を表し、 $R^{206}$ は、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、 $R^{201} \sim R^{203}$ のうち少なくとも2つは水素原子以外の基であり、また、 $R^{201} \sim R^{203}$ 、及び $R^{204} \sim R^{206}$ のうちの2つの基が互いに結合して環を形成してもよい。 $Y$ は、水素原子またはメチル基を表す。



【0016】

\* \* 【化12】



(b4)

【0017】一般式(b4)中、 $R_{133} \sim R_{144}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基を表す。 $L$ は、置換基を有してもよい、メチレン基を表す。 $Z$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、 $-A^0$ 、 $-R^{200}-COOA^0$ 、 $-ArOB^0$ である。ただし、 $Z$ のうち50モル%以上は水素原子ではない。 $A^0$ は、 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$ 、 $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$ 、 $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ を表す。 $B^0$ は、 $A^0$ または $-COOA^0$ を表す。 $R^{200}$ は、単結合、置換基を有してもよい2価の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を表し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基を表す。 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を表し、 $R^{206}$ は、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、 $R^{201} \sim R^{203}$ のうち少なくとも2つは水素原子以外の基であり、

※40

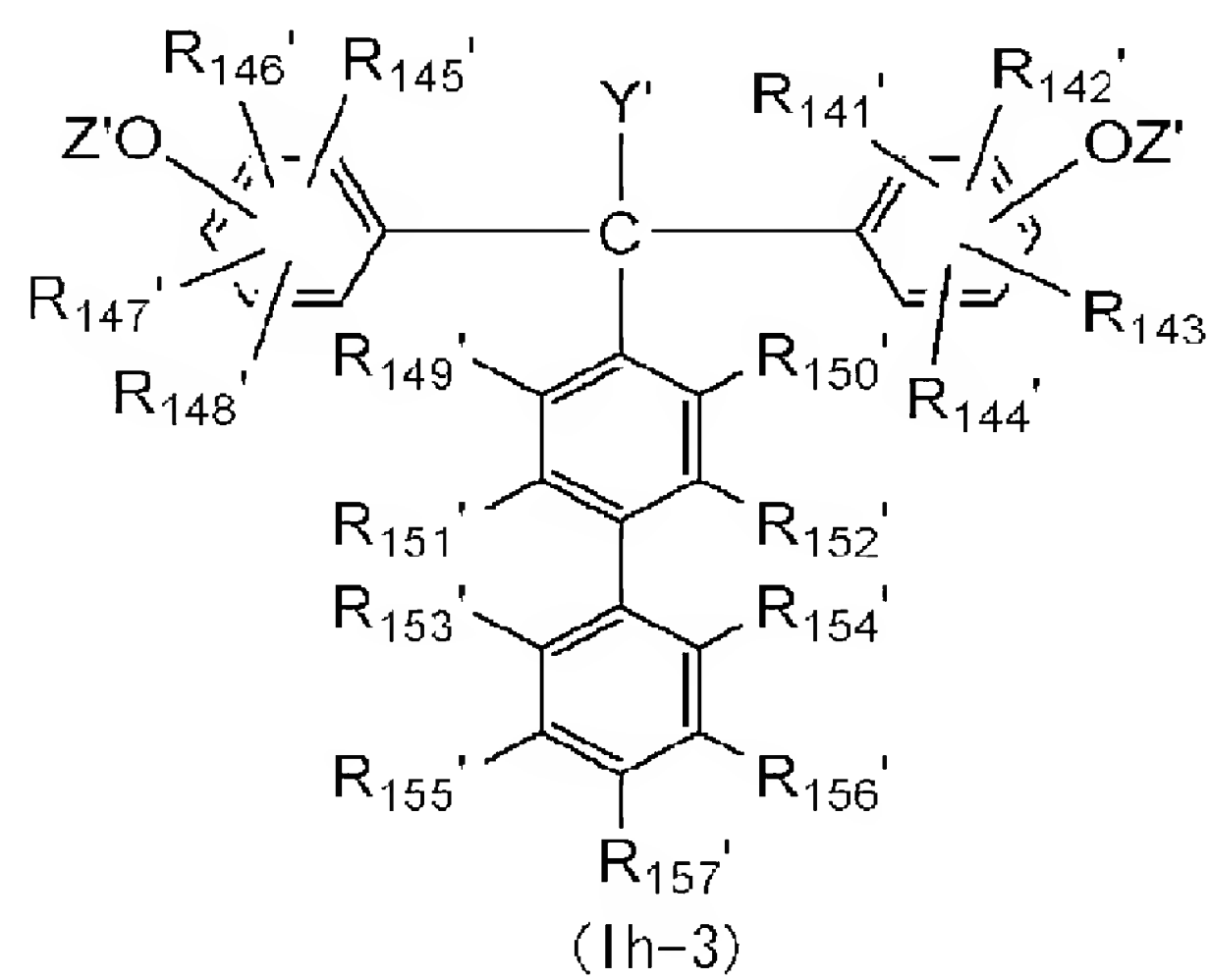
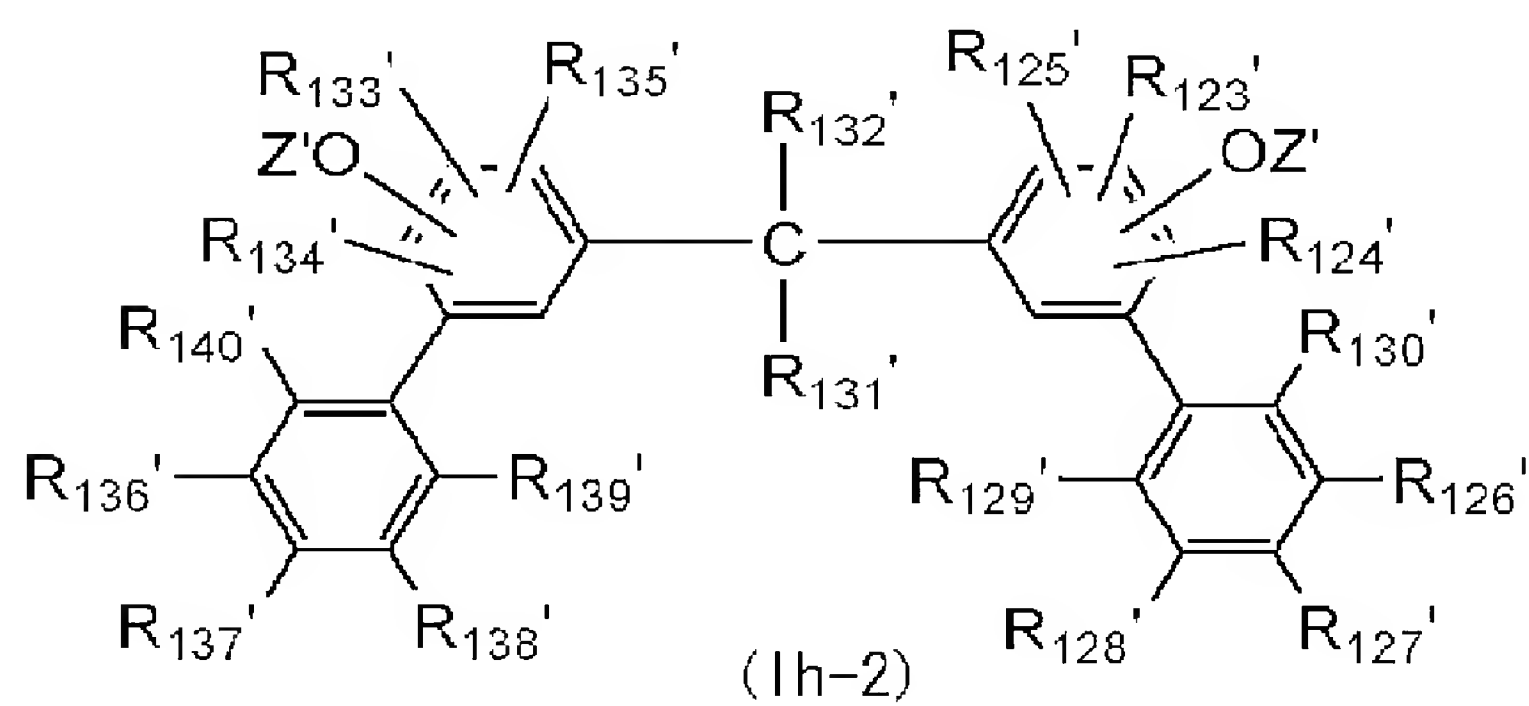
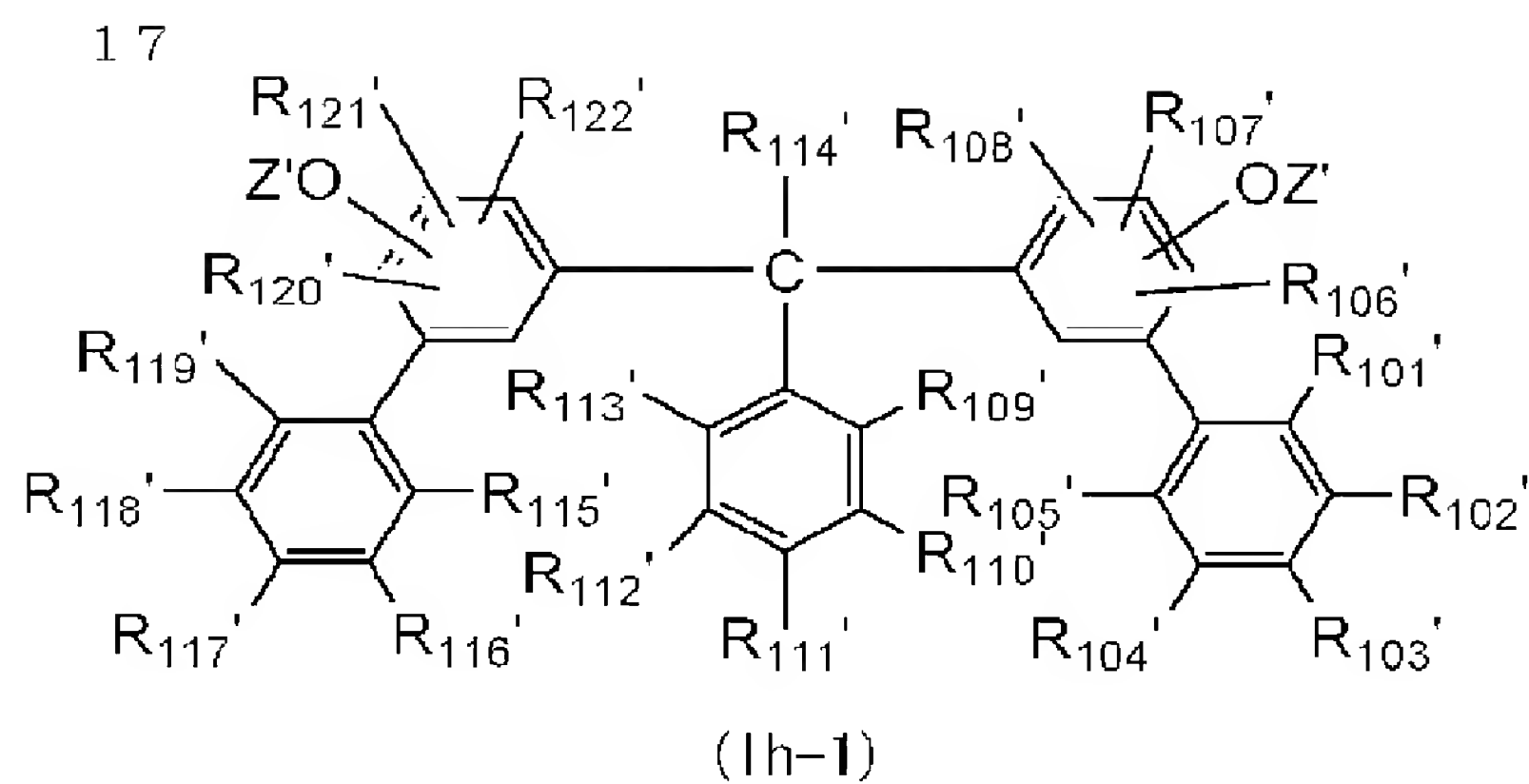
※また、 $R^{201} \sim R^{203}$ 、及び $R^{204} \sim R^{206}$ のうちの2つの基が互いに結合して環を形成してもよい。

【0018】(5) (A) 電子線あるいはX線の照射により酸を発生する化合物、(B3) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を含有し、該低分子溶解阻止化合物が、部分構造としてビフェニル構造あるいはトリフェニレン構造を有し、該酸により分解しうる基に含有するベンゼン環以外の部分のベンゼン環総数が3個以上13個以下であることを特徴とするポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

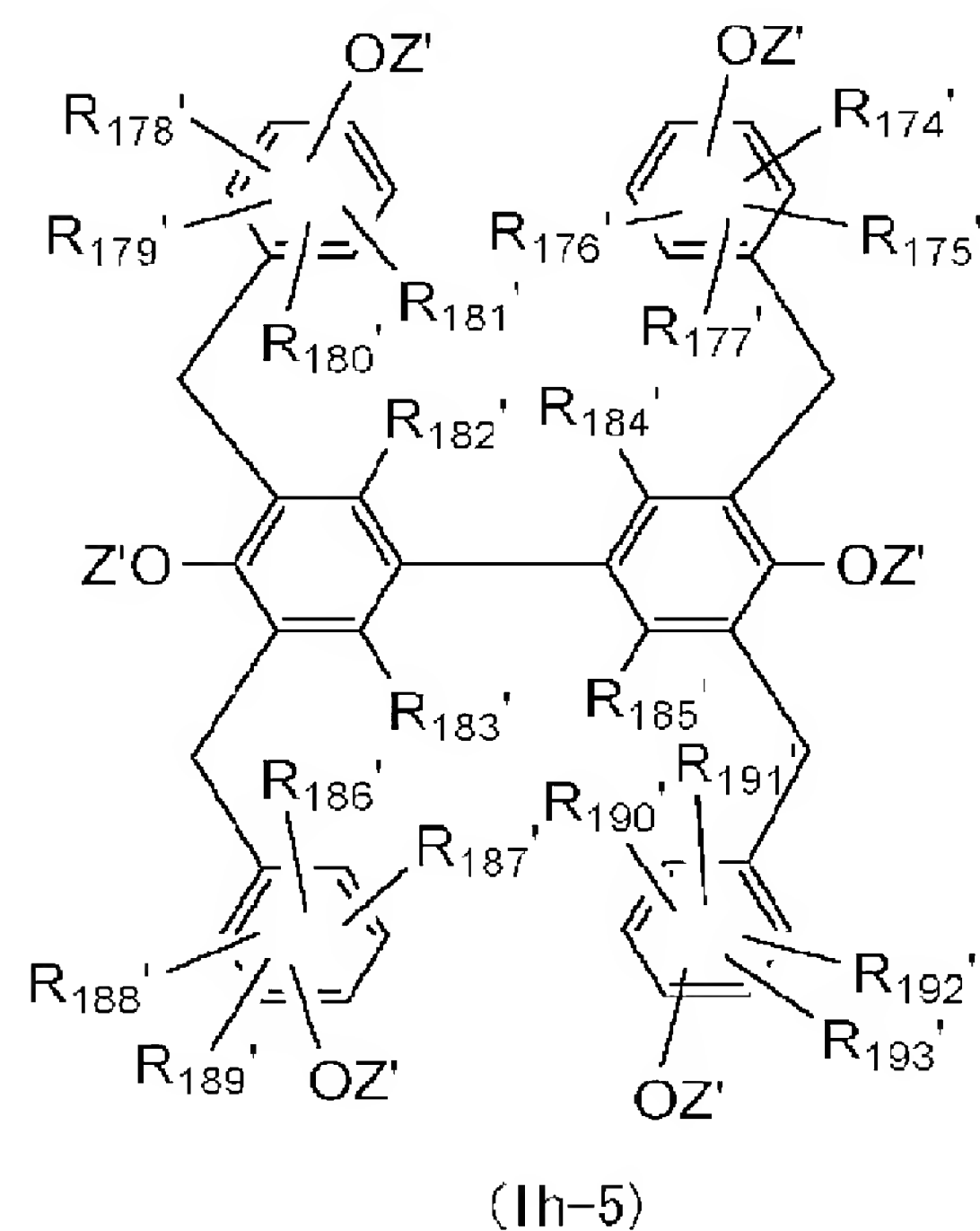
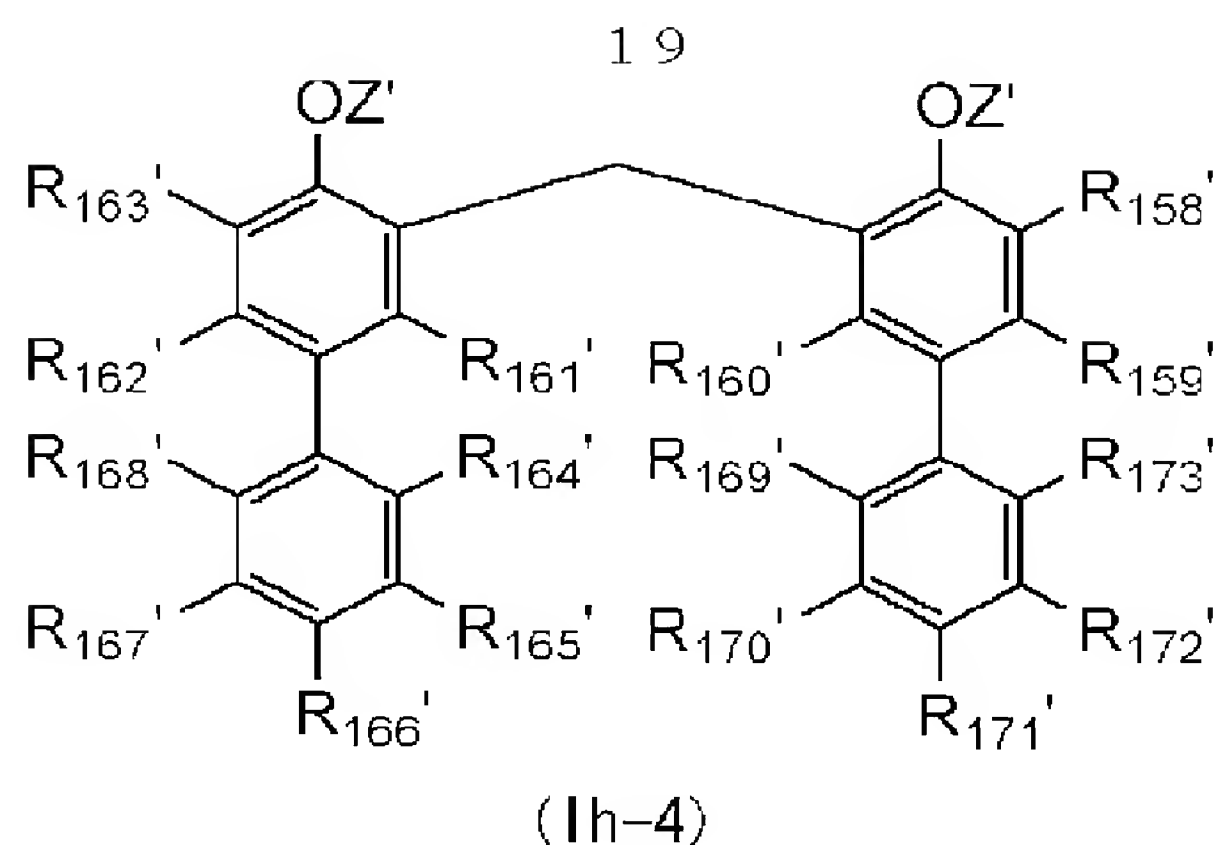
【0019】(6) 該低分子溶解阻止化合物が、以下の一般式(Ih-1)～(Ih-7)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする前記(5)記載のポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

【0020】

【化13】

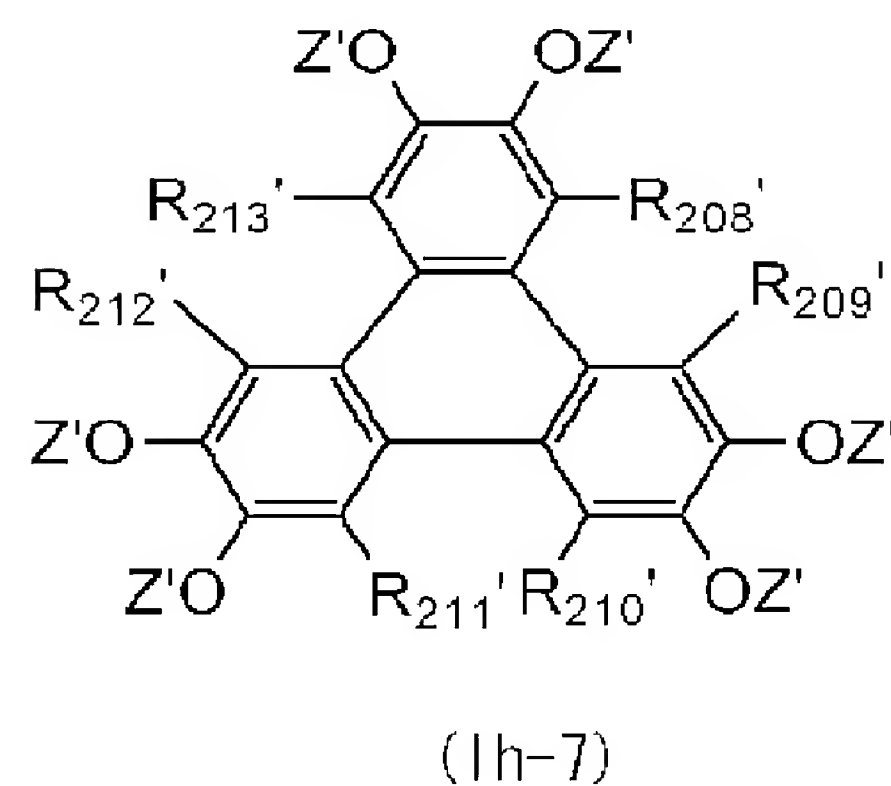
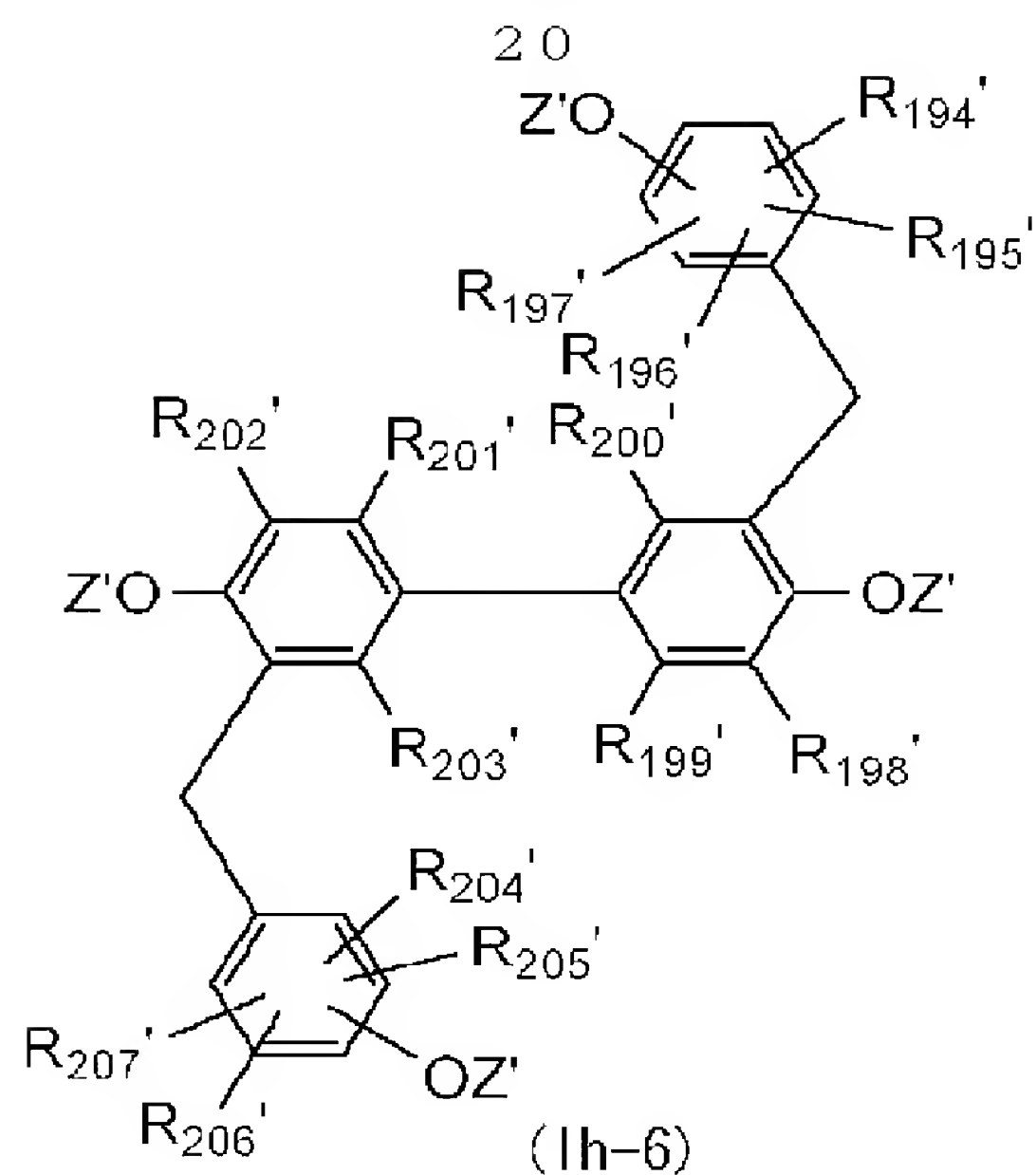


【0021】  
【化14】



【0022】

【化15】



【0023】上記式(Ih-1)～(Ih-7)において、R<sub>101'</sub>～R<sub>110'</sub>、R<sub>112'</sub>～R<sub>213'</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、又はアルケニル基を表す。R<sub>111'</sub>は、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、アルケニル基又はフェニル基を表す。R<sub>131'</sub>とR<sub>132'</sub>とは、互いに結合して環を形成してもよい。Y'は水素あるいはメチル基を表す。同一分子中の複数のZ'は、同一でも異なってもよい。Z'は、水素原子、-A<sup>0'</sup>、-R<sub>300</sub>-COOA<sup>0'</sup>又は-Ar-OB<sup>0'</sup>を表す。ただし、上記式(Ih-1)～(Ih-4)においてZ'の90モル%以上は水素ではない。また、上記式(Ih-5)～(Ih-7)においてZ'の50モル%以上は水素ではない。A<sup>0'</sup>は、-C(R<sub>301</sub>)(R<sub>302</sub>)

(R<sub>303</sub>)、-Si(R<sub>301</sub>)(R<sub>302</sub>)(R<sub>303</sub>)又は-C(R<sub>304</sub>)(R<sub>305</sub>)-OR<sub>306</sub>を表す。B<sup>0'</sup>は、-A<sup>0'</sup>又は-COOA<sup>0'</sup>を表す。R<sub>300</sub>は、単結合、置換

基を有していてもよい、2価の脂肪族もしくは芳香族基

を表す。Arは、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表す。R<sub>301</sub>、R<sub>302</sub>、R<sub>303</sub>、R<sub>304</sub>、R<sub>305</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖及び分岐アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。R<sub>306</sub>は、アルキル基又はアリール基を表す。R<sub>301</sub>～R<sub>303</sub>のうち任意の2つ、あるいはR<sub>304</sub>～R<sub>306</sub>のうち任意の2つが結合して環を形成していてもよい。

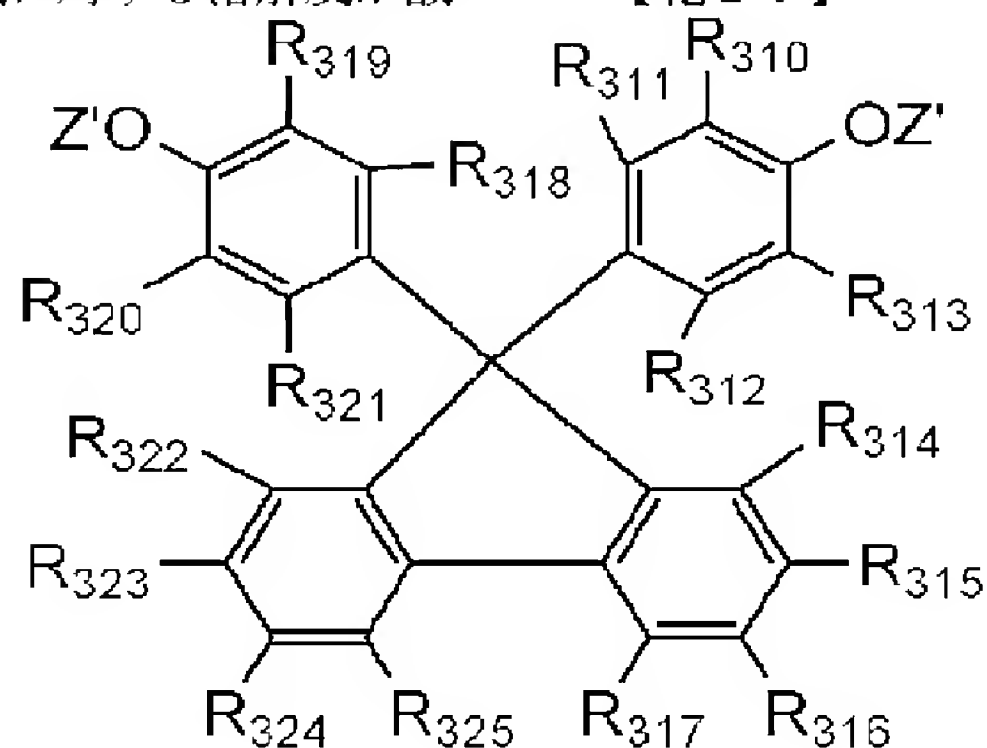
【0024】(7) (A) 電子線あるいはX線の照射により酸を発生する化合物、(B4) 酸的作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸\*

\*の作用により増大する分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を含有し、該低分子溶解阻止化合物が、部分構造としてフルオレン構造を有することを特徴とするポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

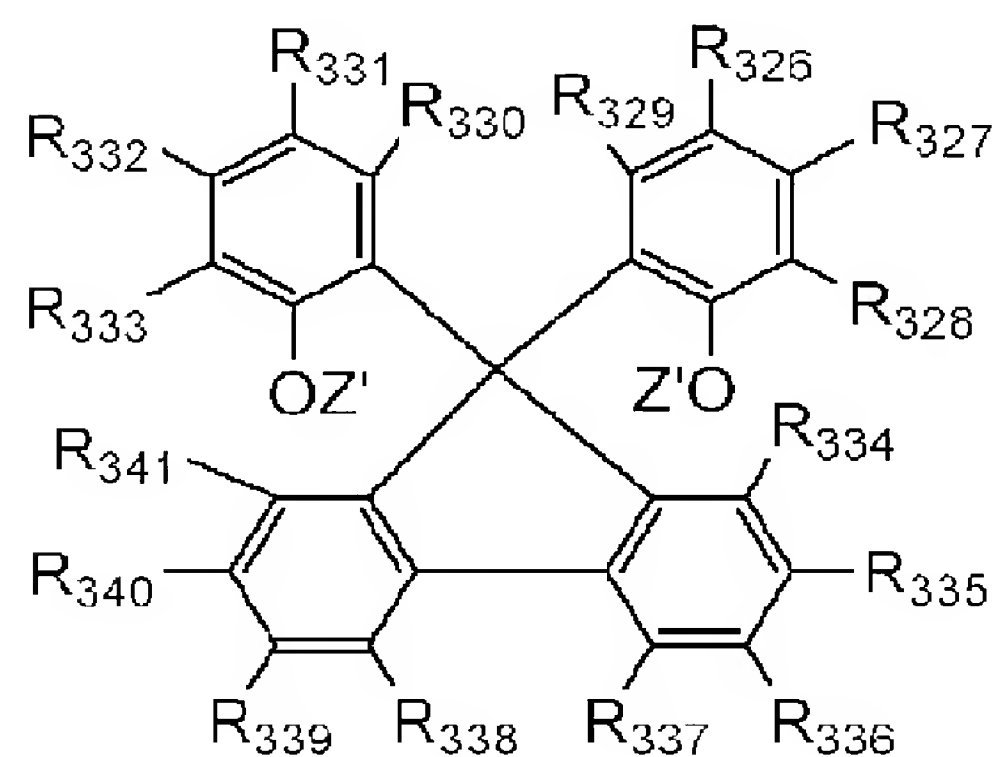
【0025】(8) 該低分子溶解阻止化合物が、以下の一般式(Ih-8)～(Ih-10)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする前記(7)記載のポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

【0026】

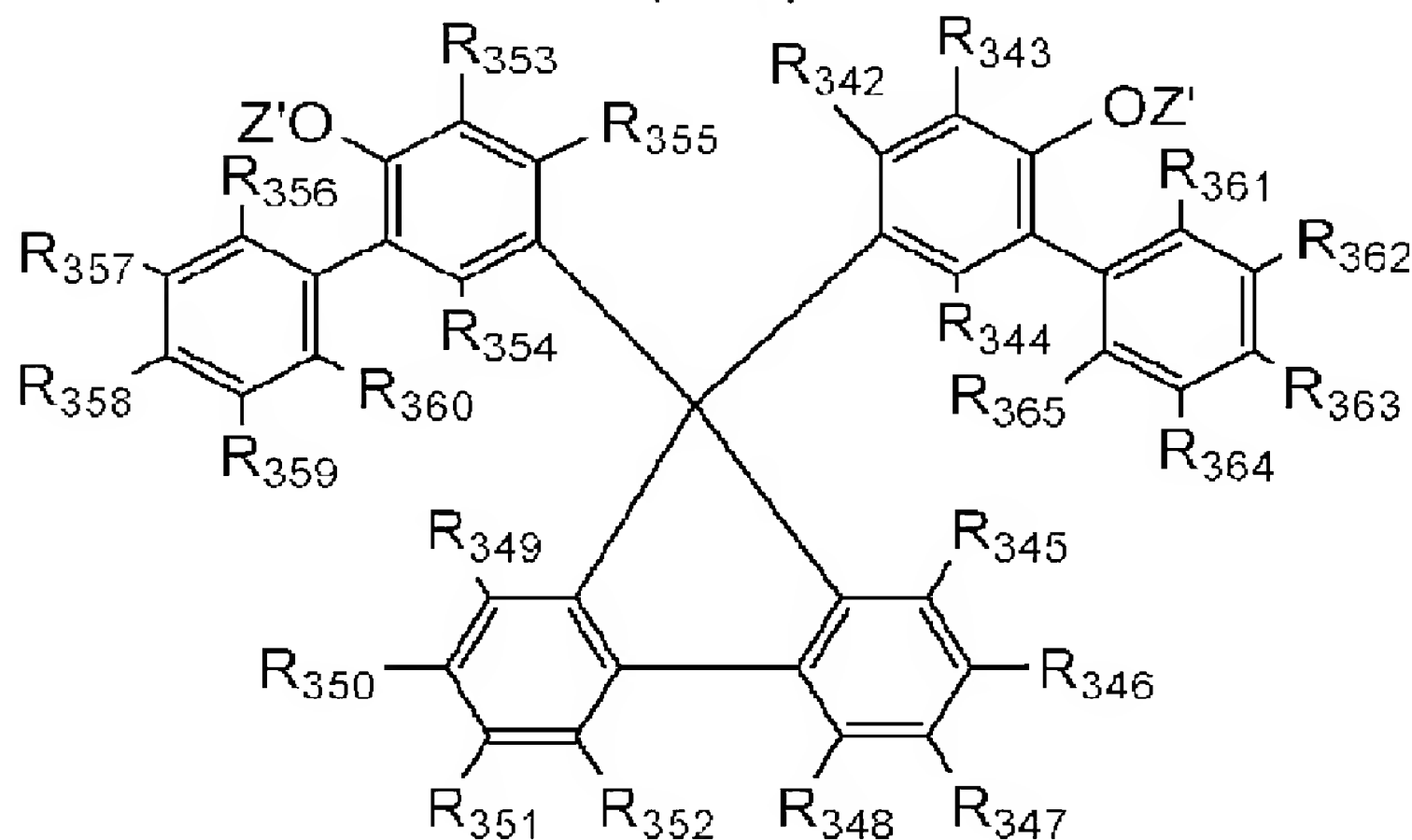
【化16】



(Ih-8)



(Ih-9)



(Ih-10)

【0027】上記式(Ih-8)～(Ih-10)において、R<sub>310</sub>～R<sub>365</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、又はアルケニル基を表す。R<sub>311</sub>とR<sub>318</sub>、R<sub>329</sub>とR<sub>330</sub>、R<sub>342</sub>とR<sub>355</sub>は互いに単結合で環を形成してもよい。Z'は、前記と同義であるが、同一分子中の複数のZ'は、同一でも異なってもよい。分子中のZの90モル%以上は水素ではない。

【0028】以下に好ましい態様を記載する。

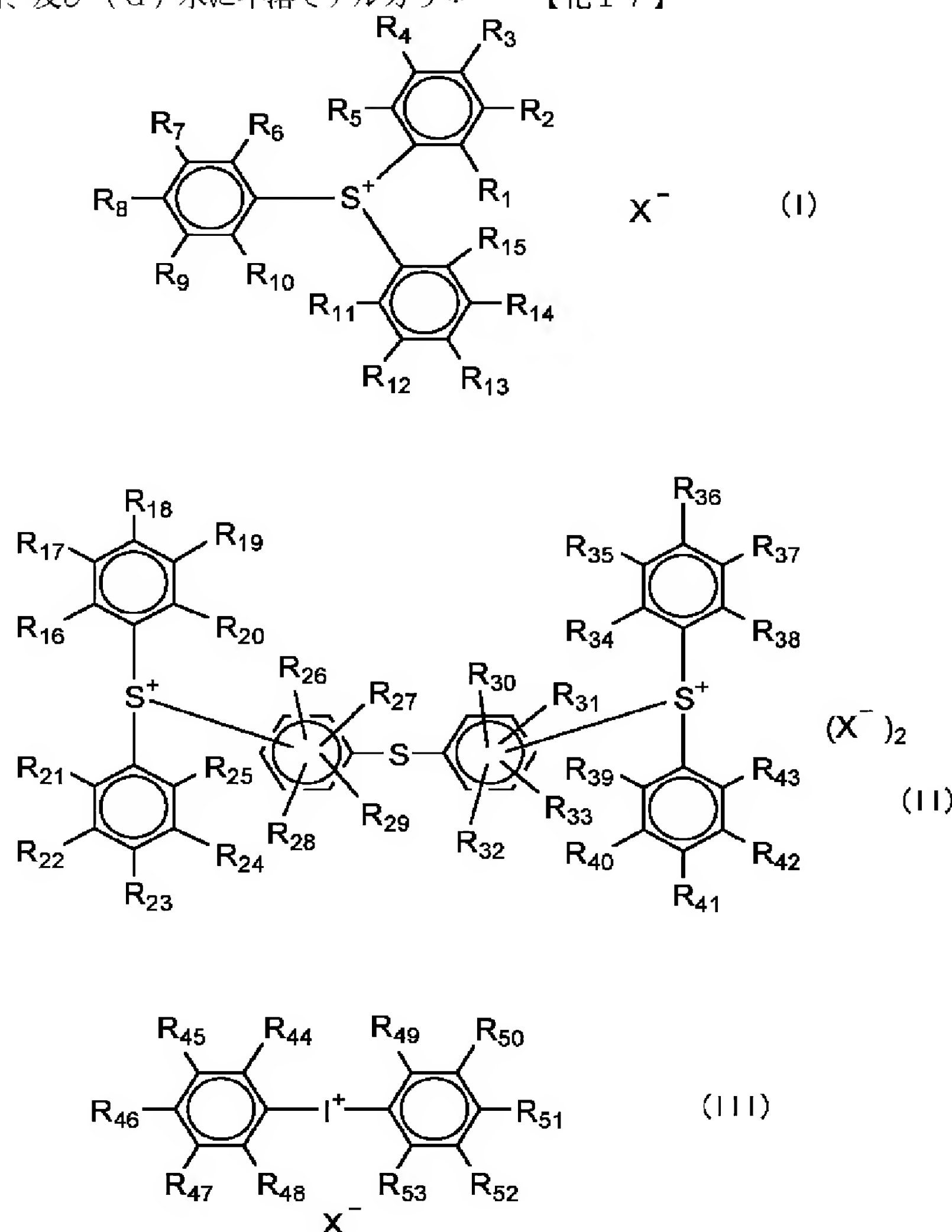
(9) (c) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、及び(d) 水に不溶でアルカリ\*

\* 現像液に可溶な樹脂のうち少なくとも一方を含むことを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載のポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

【0029】(10) 該電子線あるいはX線の照射により酸を発生する化合物が、下記一般式(I)～(II)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載のポジ型電子線またはX線レジスト組成物。

【0030】

【化17】



【0031】式中、R<sub>1</sub>～R<sub>53</sub>は、同一あるいは異なってもよく、水素原子、分岐状あるいは環状となってもよいアルキル基、分岐状あるいは環状となってもよいアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は、-S-R<sub>54</sub>を表す。R<sub>54</sub>は、分岐状あるいは、環状となってもよいアルキル基あるいはアリール基を表す。また、R<sub>1</sub>～R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>～R<sub>43</sub>、R<sub>44</sub>～R<sub>53</sub>のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子から選択される1種または2種以上を含む※50

※環を形成しても良い。X<sup>-</sup>は、置換されていてもよい、炭素数1から18個のアルカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、またはアントラセンスルホン酸のアニオンを表す。

【0032】(11) 上記一般式(I)～(III)において、X<sup>-</sup>が、少なくとも1個のフッ素原子、少なくとも1個のフッ素原子で置換された、分岐状あるいは環状となってもよいアルキル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換された、分岐状あるいは環状になっ



もよいアルコキシ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基の群から選択された少なくとも1種を有する、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又は、アントラセンスルホン酸のアニオンであることを特徴とする前記(10)記載のポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

【0033】(12) (e) カチオン重合性の機能を有する化合物を含有することを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載のポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

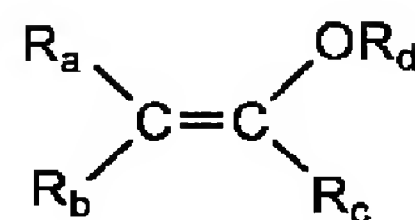
【0034】(13) カチオン重合性の機能を有する化合物が、ビニル化合物、シクロアルカン化合物、ビニル化合物、環状エーテル化合物、ラクトン化合物、アルデヒド化合物から選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とする前記(12)記載のポジ型電子線あるいはX線レジスト組成物。

【0035】(14) カチオン重合性を有する化合物が、一般式(A)で表される化合物であることを特徴とする前記(12)記載のポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

【0036】

【化18】

一般式(A)



【0037】 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ ；同一又は異なっても良く、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表し、またそれらの内の2つが結合して飽和又はオレフィン性不飽和の環を形成してもよい。 $R_d$ ；アルキル基又は置換アルキル基を表す。

【0038】(15) (f) フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする前記(1)～(14)のいずれかに記載のポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

(16) 有機塩基性化合物を更に含有することを特徴とする前記(1)～(15)のいずれかに記載のポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

【0039】(17) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノ

メチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、炭素数6から9の直鎖状ケトン、 $\gamma$ -ブチロラクトンからなる群の溶剤のうち、少なくとも1種を含むことを特徴とする前記(1)～(16)のいずれかに記載のポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物について説明する。

【0041】〔I〕(A)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物(以下、「成分(A)」ともいう)成分(A)としては、電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物であれば、いずれのものでも用いることができるが、一般式(I)～(III)で表される化合物が好ましい。

【0042】〔I-1〕一般式(I)～(III)で表される化合物

一般式(I)～(III)において、 $R_1$ ～ $R_{54}$ の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_1$ ～ $R_{53}$ の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、イソブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。 $R_1$ ～ $R_{53}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 $R_{54}$ のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。

【0043】これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、沃素原子)、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0044】また、 $R_1$ ～ $R_{15}$ 、 $R_{16}$ ～ $R_{43}$ 、 $R_{44}$ ～ $R_{53}$ のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環等を挙げることができる。

【0045】更に、 $R_{16}$ ～ $R_{20}$ のうちの少なくとも2つ、 $R_{21}$ ～ $R_{25}$ のうちの少なくとも2つ、 $R_{26}$ ～ $R_{29}$ のうちの少なくとも2つ、 $R_{30}$ ～ $R_{33}$ のうちの少なくとも

2つ、R<sub>34</sub>～R<sub>38</sub>のうちの少なくとも2つ、R<sub>39</sub>～R<sub>43</sub>のうちの少なくとも2つは水素原子であることが好ましい。

【0046】一般式(I)～(III)において、X<sup>-</sup>は置換されていてもよい、炭素数1から18個のアルカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、またはアントラセンスルホン酸のアニオンを表す。本発明において好ましくはX<sup>-</sup>は、下記基から選択される少なくとも1種を有する

ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸のアニオンである。これにより、プロファイル形状の矩形性が優れるようになる。少なくとも1個のフッ素原子

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基

【0047】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘプタフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロドデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルキル基が好ましい。

【0048】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘプタフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロドデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。

【0049】上記アシル基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロ

ロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

【0050】上記アシロキシ基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

【0051】上記スルホニル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げることができる。

【0052】上記スルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

【0053】上記スルホニルアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げることができる。

【0054】上記アリール基としては、炭素数が6～14であって、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘプタフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2, 4-ジフロロフェニル基等を挙げることができる。

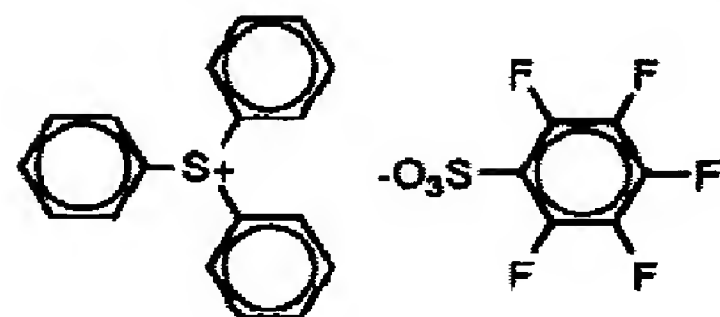
【0055】上記アラルキル基としては、炭素数が7～10であって、1～15個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタフロロフェニルエチル基、パーフロロベンジル基、パーフロロフェネチル基等を挙げることができる。

【0056】上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロブトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

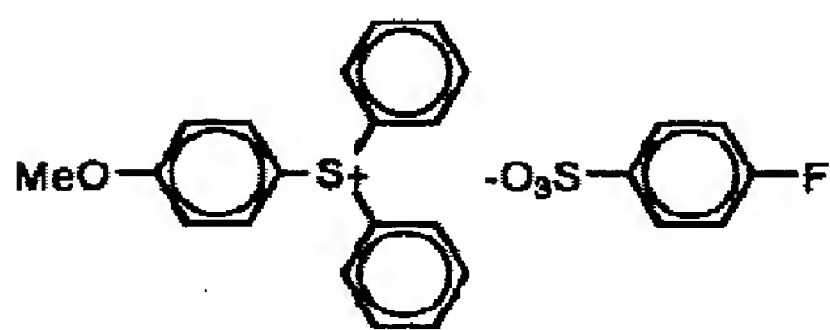
【0057】最も好ましいX<sup>-</sup>としてはフッ素置換ベン

ゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。

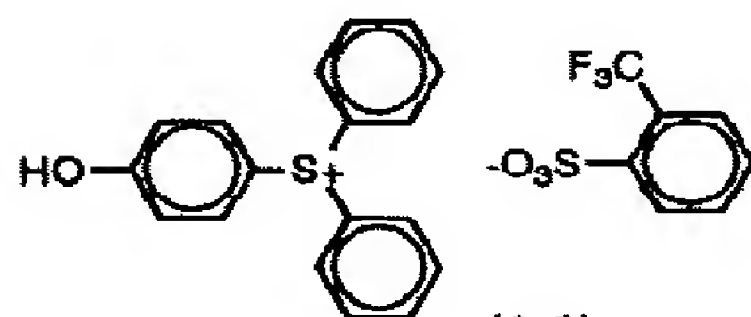
【0058】また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール \*



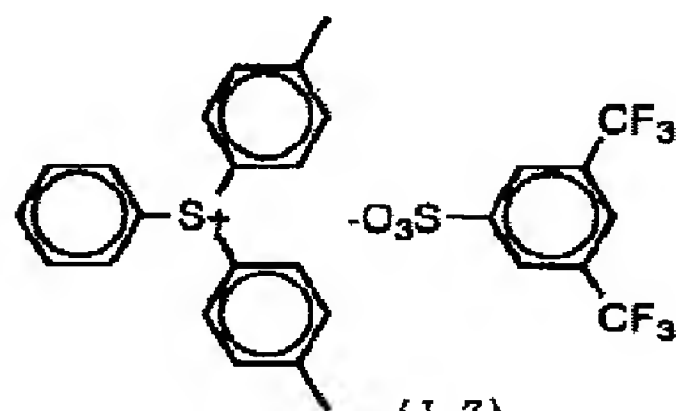
(I-1)



(I-3)



(I-5)



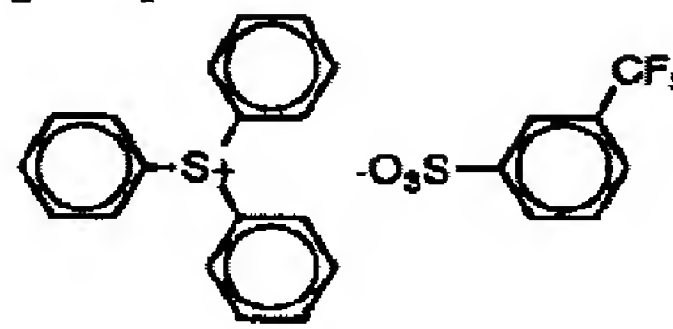
(I-7)

\*基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

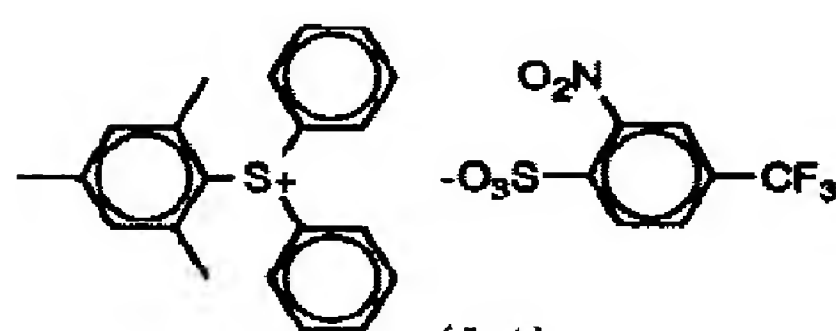
【0059】一般式（I）で表される化合物の具体例を以下に示す。

【0060】

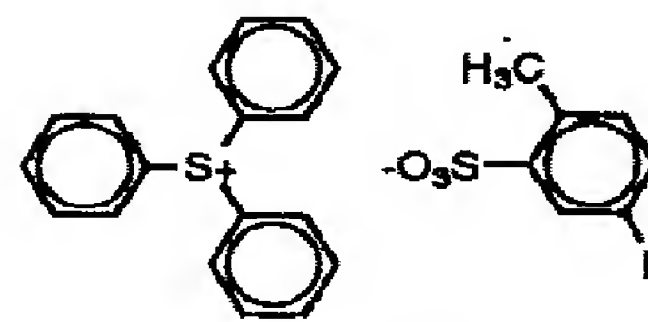
【化19】



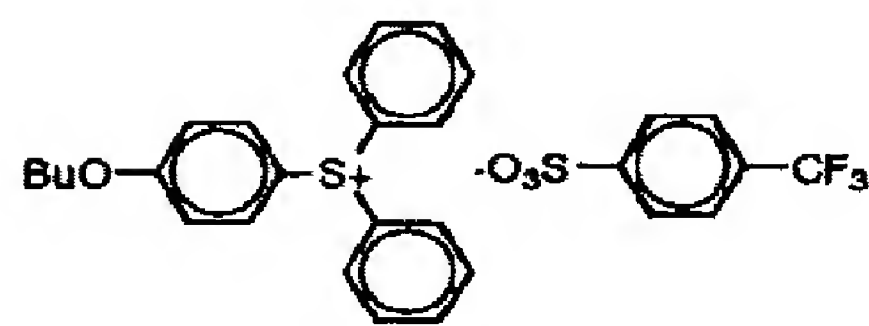
(I-2)



(I-4)



(I-6)

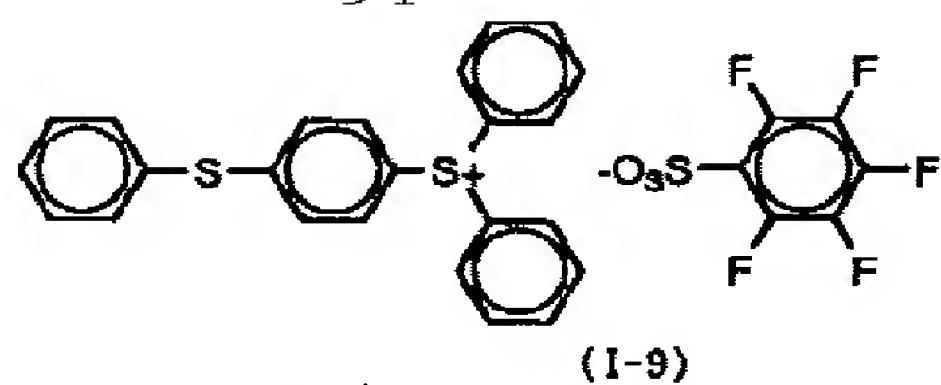


(I-8)

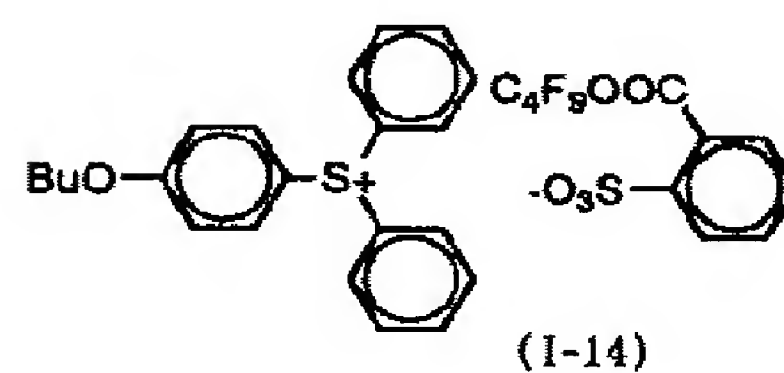
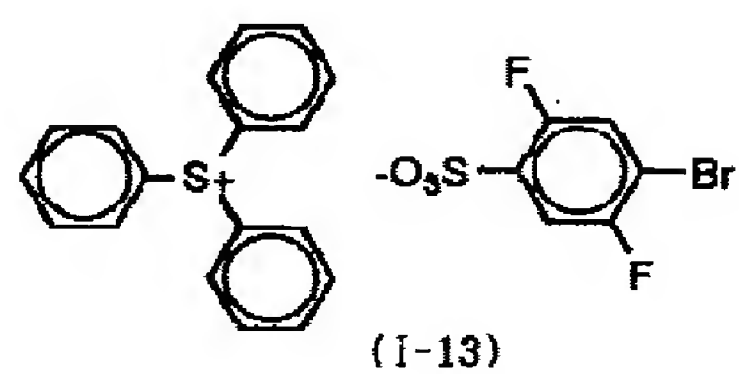
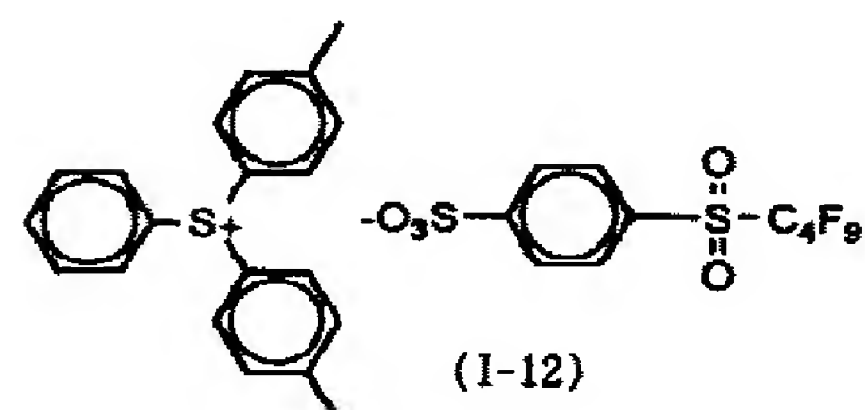
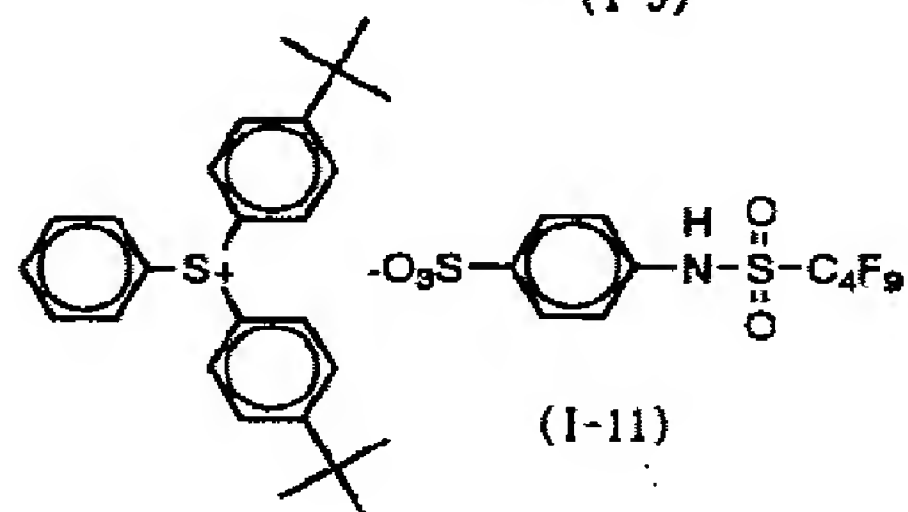
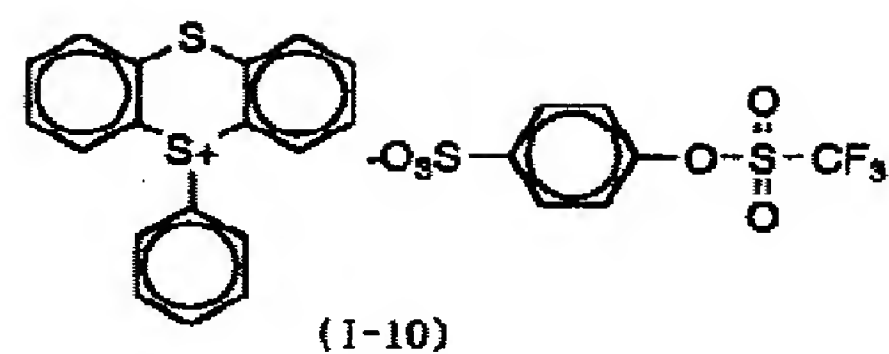
【0061】

※ ※【化20】

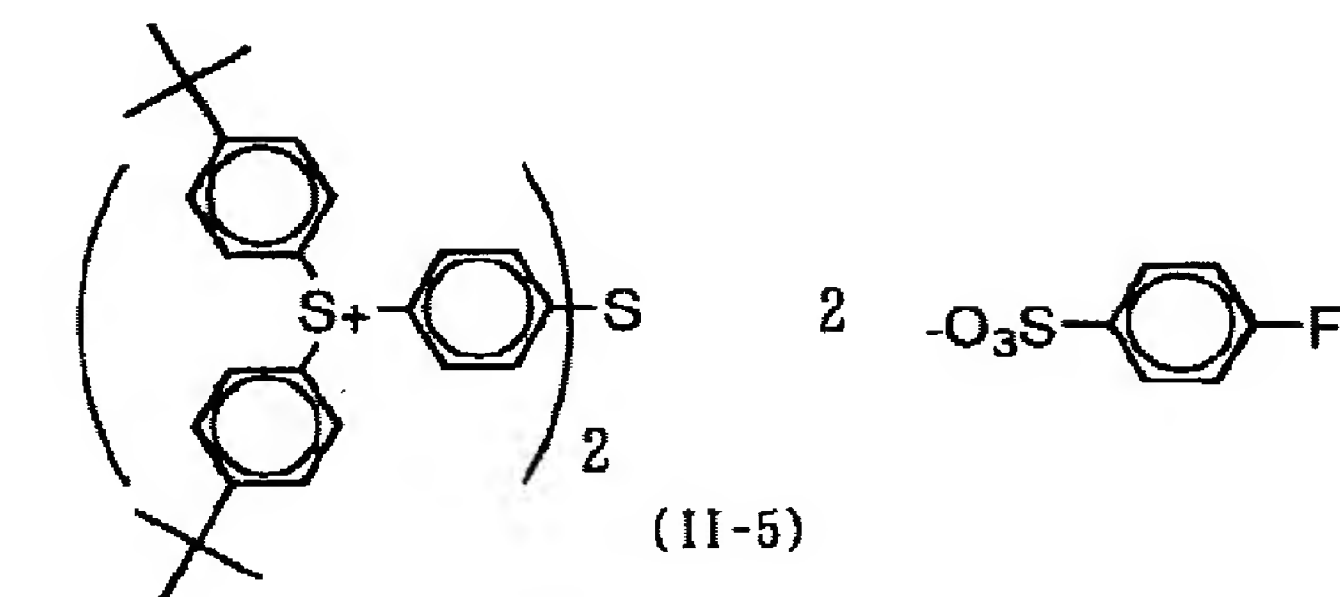
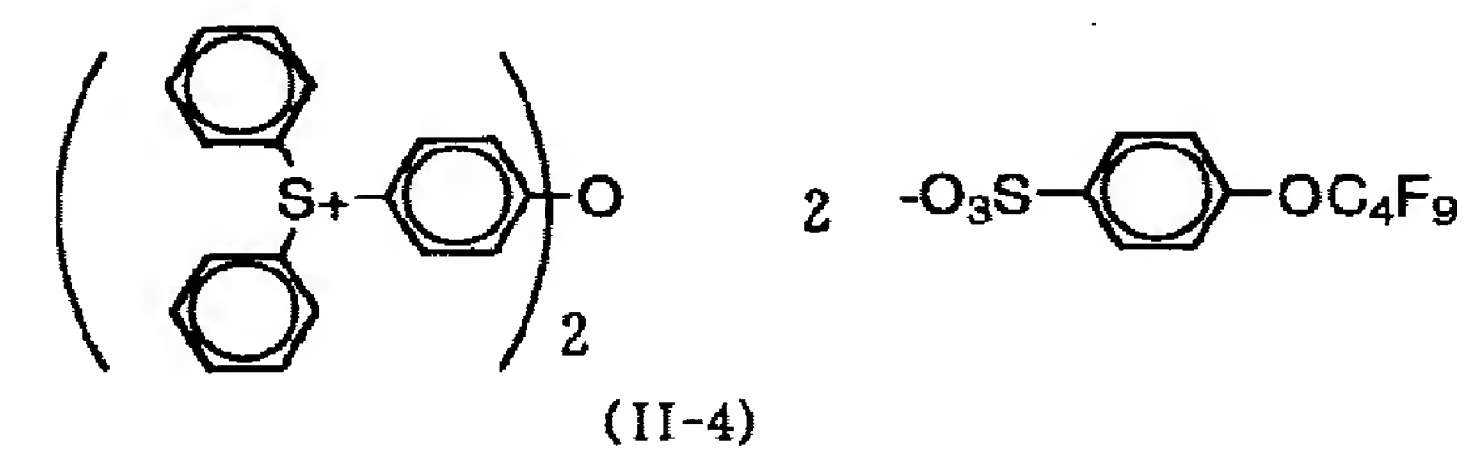
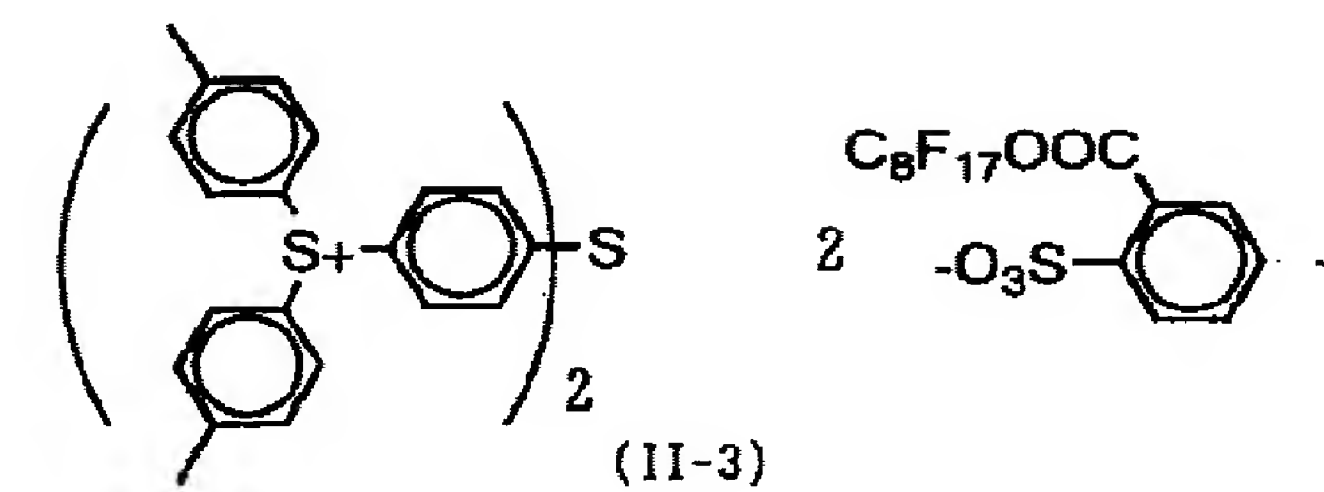
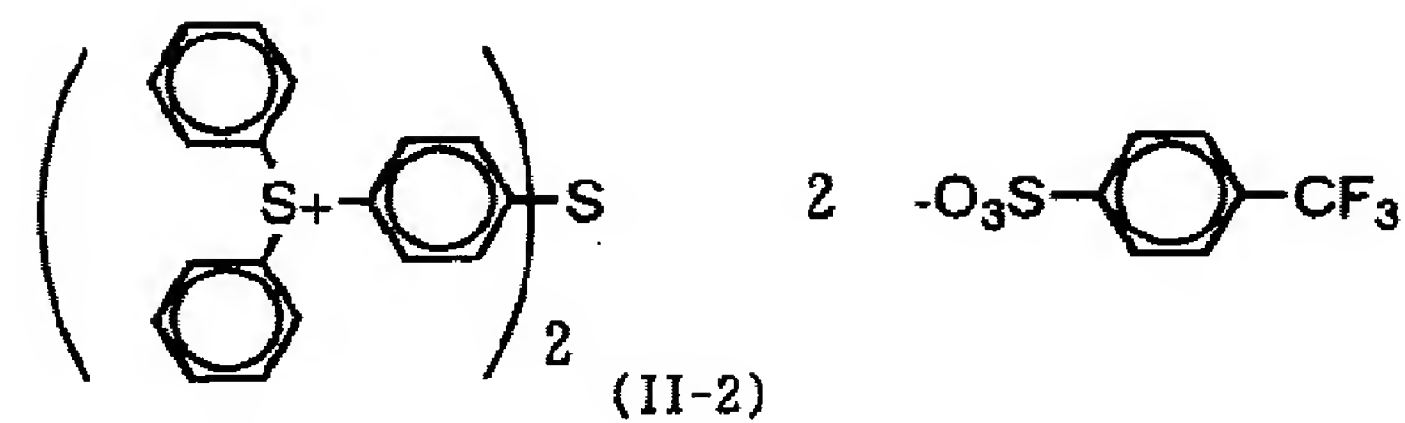
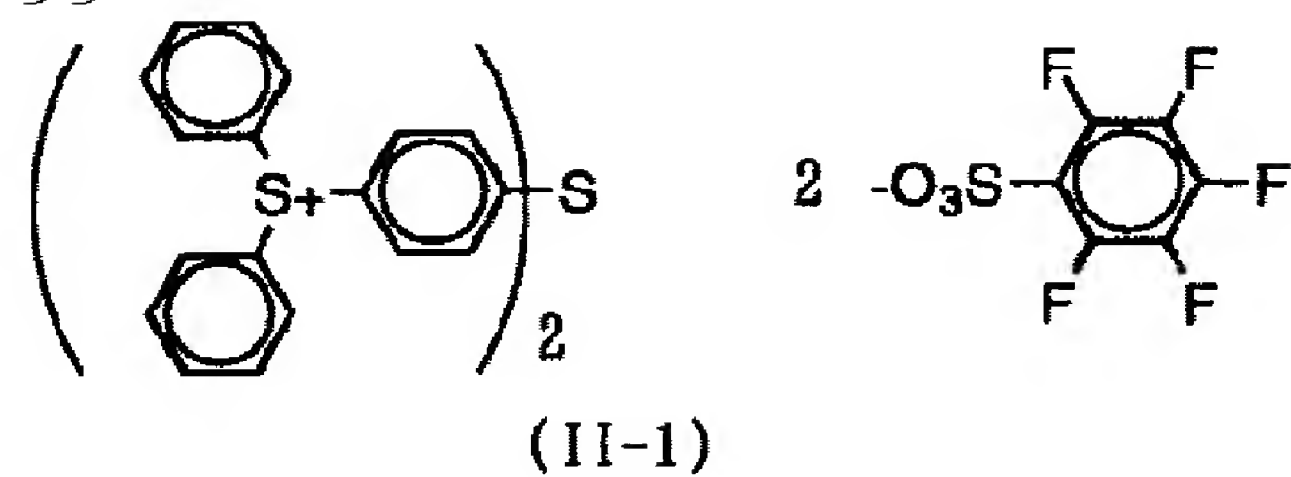
31



32



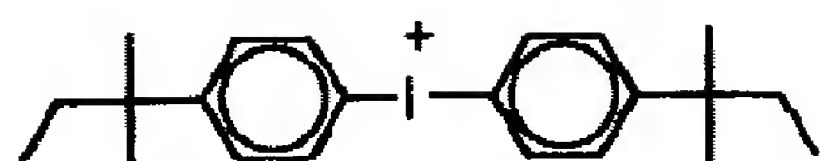
【0062】一般式(II)で表される化合物の具体例を 20\* 【0063】  
以下に示す。 \* 【化21】



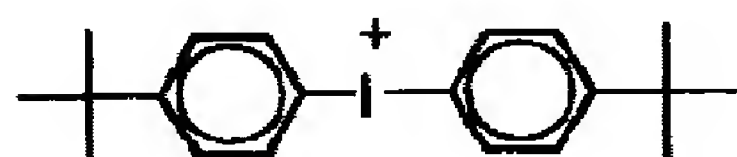
【0064】一般式(III)で表される化合物の具体例 40\* 【0065】  
を以下に示す。 \* 【化22】



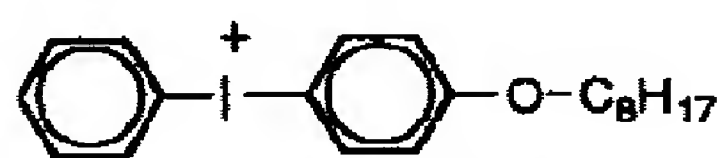
35



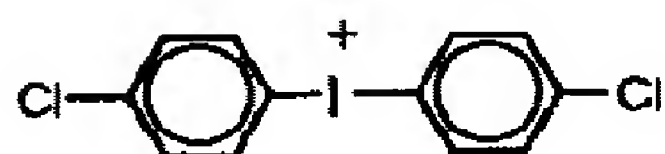
(III-1)



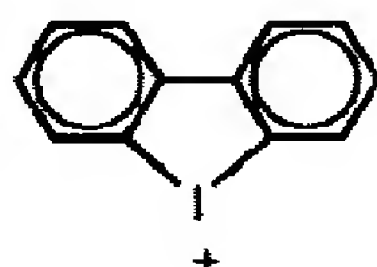
(III-2)



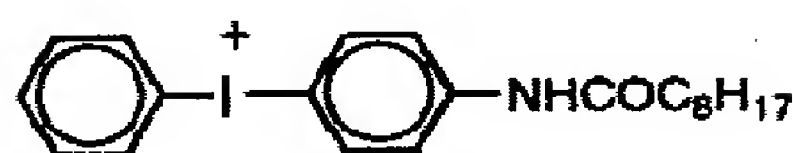
(III-3)



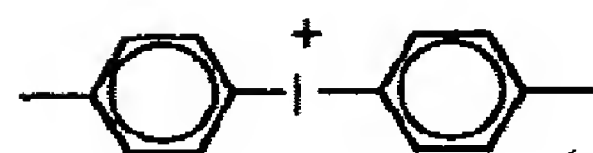
(III-4)



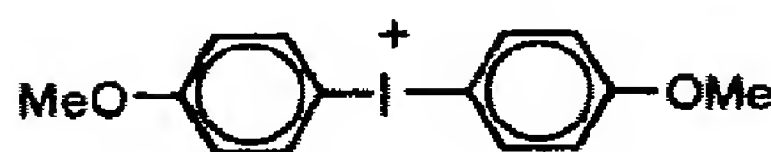
(III-5)



(III-6)

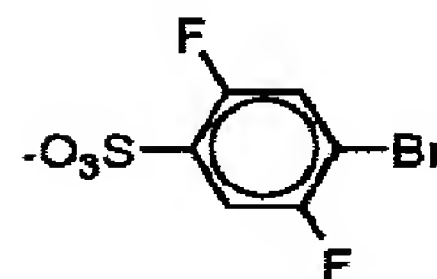
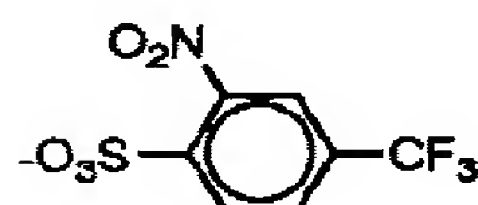
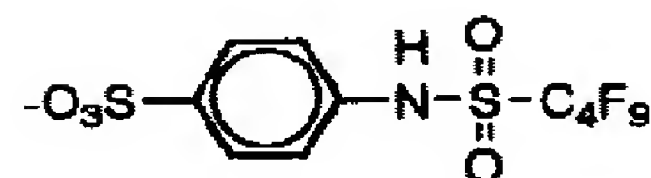
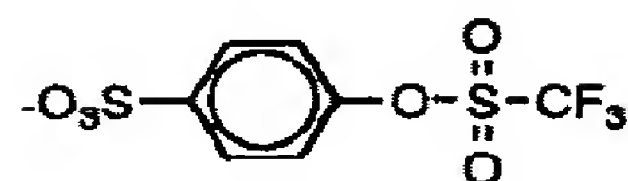
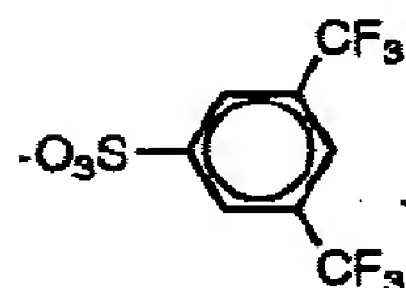
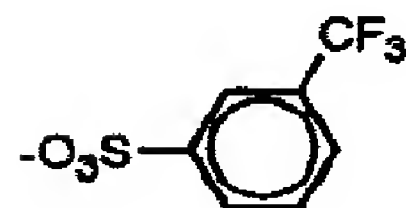
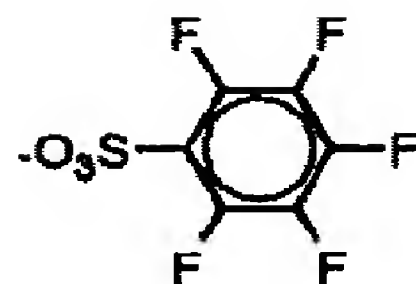


(III-7)



(III-8)

36



【0066】一般式(I)～(III)で表される化合物は、1種あるいは2種以上を併用して用いてもよい。

【0067】一般式(I)、(II)の化合物は、例えばアリールマグネシウムブロミド等のアリールグリニャール試薬と、置換又は無置換のフェニルスルホキシドとを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法、置換あるいは無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物とをメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミニウム等の酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、又はジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅等の触媒を用いて縮合、塩交換する方法等によって合成することができる。式(III)の化合物は過ヨウ

\*素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成することができる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のスルホン酸クロリドを加水分解する方法、芳香族化合物とクロロスルホン酸とを反応する方法、芳香族化合物とスルファミン酸とを反応する方法等によって得ることができる。

【0068】以下具体的に、一般式(I)～(III)の具体的化合物の合成方法を以下に示す。

(ペンタフルオロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成) ペンタフルオロベンゼンスルホンクロリド25gを氷冷下メタノール100mlに溶解させ、これに25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100gをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌する

とペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

【0069】(トリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成: 具体例(I-1)の合成) ジフェニルスルホキシド509をベンゼン800m1に溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を水2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸400m1を加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500m1で洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400m1に溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨードが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨード30.5gをメタノール1000m1に溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量の上記で合成したペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500m1に溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートが得られた。

【0070】(トリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成: 具体例(I-9)と(II-1)との混合物の合成) トリアリールスルホニウムクロリド50g(Fluka製、トリフェニルスルホニウムクロリド50%水溶液)を水500m1に溶解させこれに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えると油状物質が析出してきた。上澄みをデカントで除き、得られた油状物質を水洗、乾燥するとトリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(具体例(I-9)、(II-1)を主成分とする)が得られた。

【0071】(ジ(4-ト-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成: 具体例(III-1)の合成) ト-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170m1を混合し、これに氷冷下濃硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間攪拌した後、室温で10時間攪拌した。反応液に氷冷下、水500m1を加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮するとジ(4-ト-アミル

フェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートが得られた。その他の化合物についても同様の方法を用いることで合成できる。

【0072】〔I-2〕成分(A)として使用することができる他の酸発生剤

本発明においては、成分(A)として以下に記載の、電子線又はX線の照射により分解して酸を発生する化合物を使用することもできる。また、本発明においては、成分(A)として、上記一般式(I)〜一般式(III)で表される化合物とともに、以下のような放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。本発明における上記一般式(I)〜一般式(III)で表される化合物と併用する光酸発生剤の使用量は、モル比(成分(A)/その他の酸発生剤)で、通常100/0〜20/80、好ましくは100/0〜40/60、更に好ましくは100/0〜50/50である。

【0073】成分(A)の総含量は、本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物全組成物の固形分に対し、通常0.1〜20重量%、好ましくは0.5〜10重量%、更に好ましくは1〜7重量%である。

【0074】そのような放射線酸発生剤としては、光カチオン重合の開始剤、光ラジカル重合の開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等を使用されている放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0075】たとえば S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al

l, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979) 等に記載のセレンニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Bushman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo, H. Adac \*

\*hi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0076】また、これらの放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y.Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

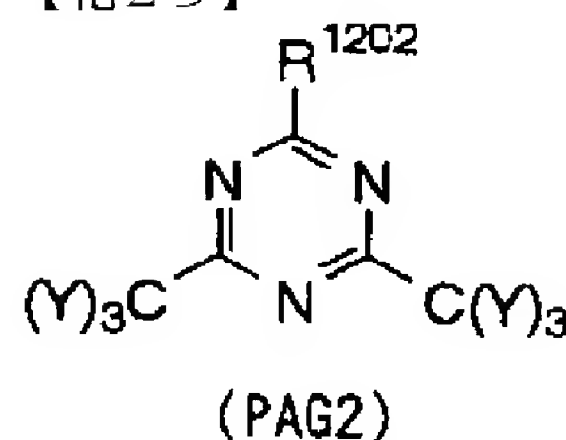
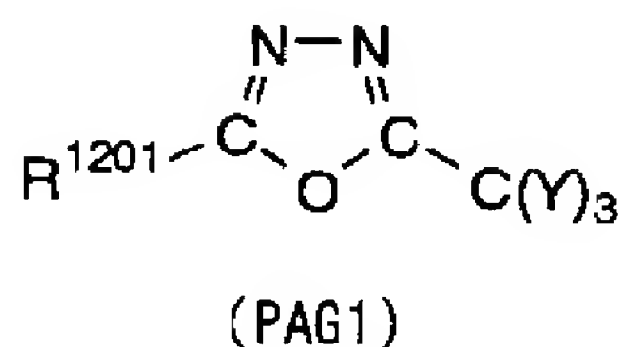
【0077】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の酸を発生する化合物も使用することができる。

【0078】上記併用可能な放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0079】

【化23】

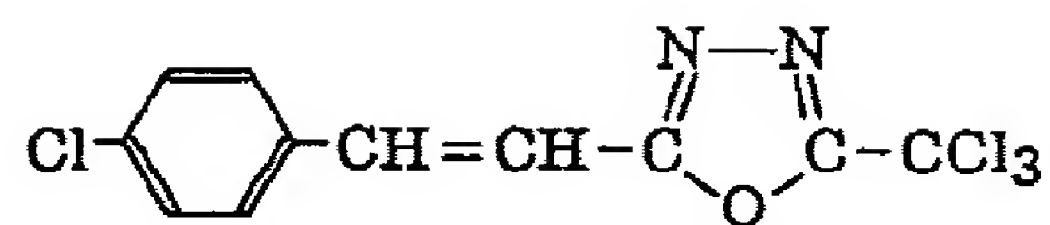


【0080】式中、R<sup>1201</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R<sup>1202</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)<sub>3</sub>をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。 ※

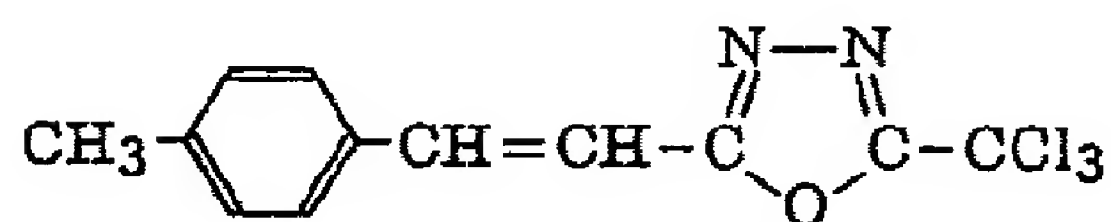
※具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0081】

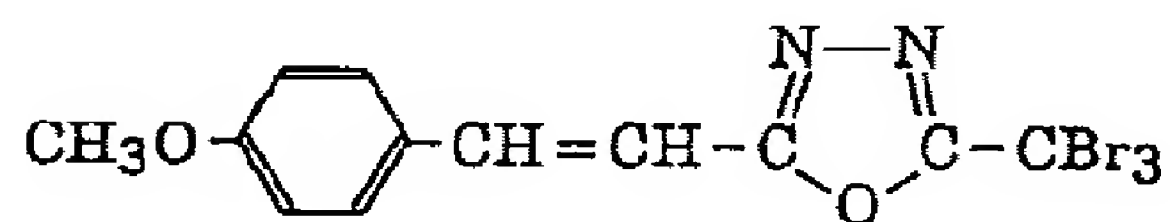
【化24】



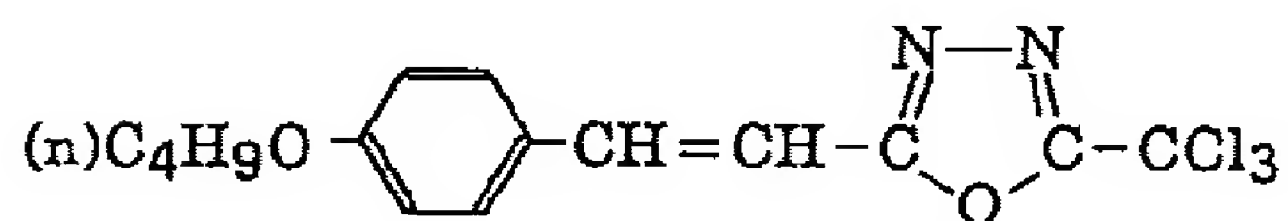
(PAG1-1)



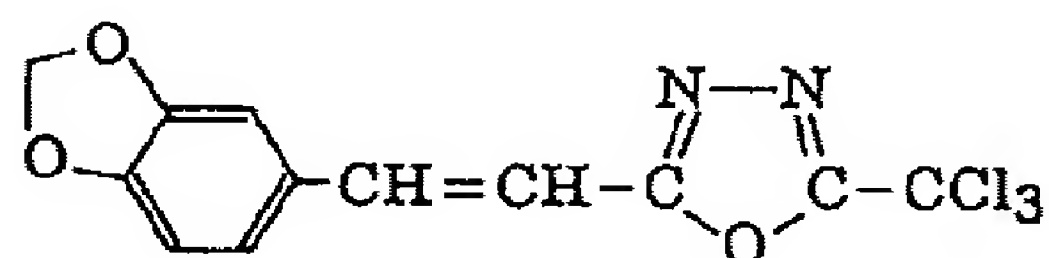
(PAG1-2)



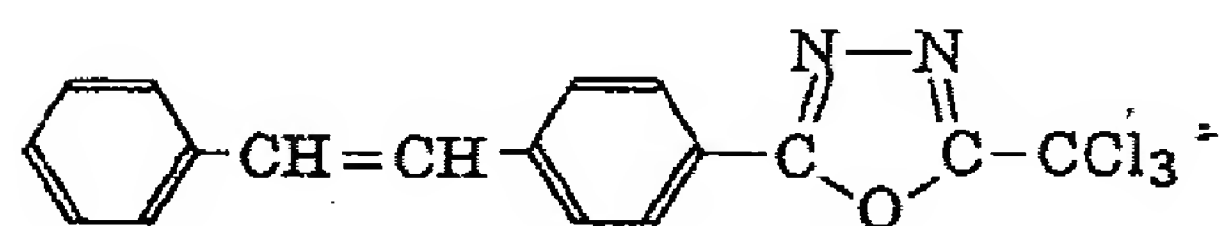
(PAG1-3)



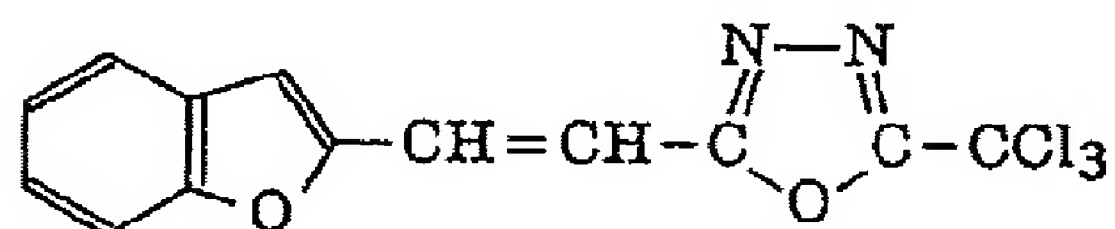
(PAG1-4)



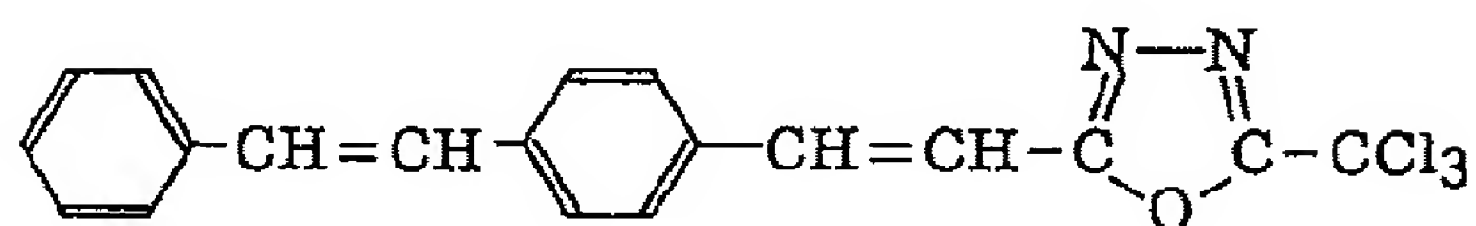
(PAG1-5)



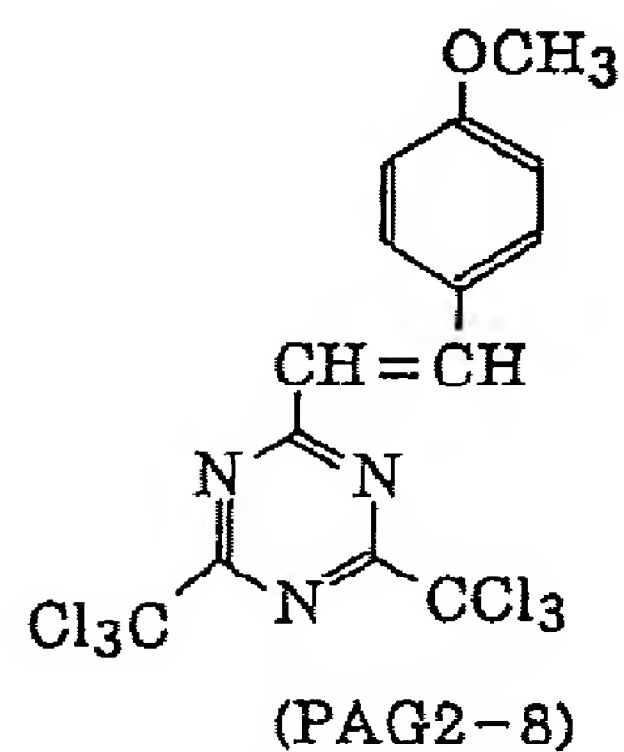
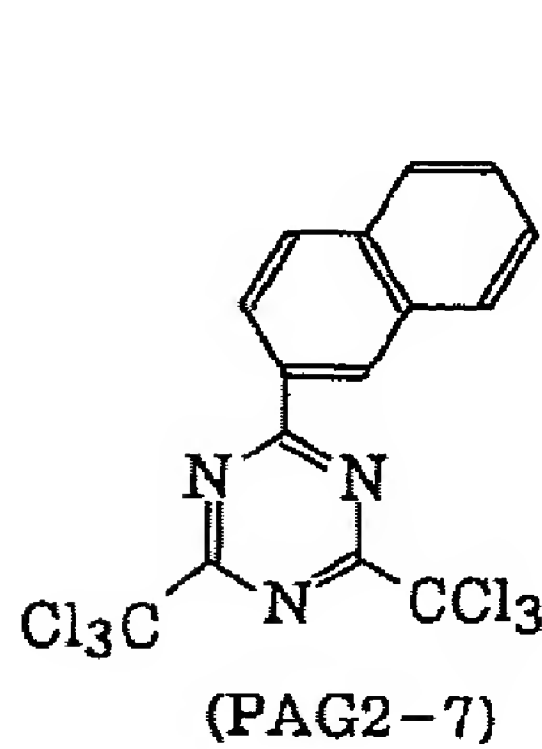
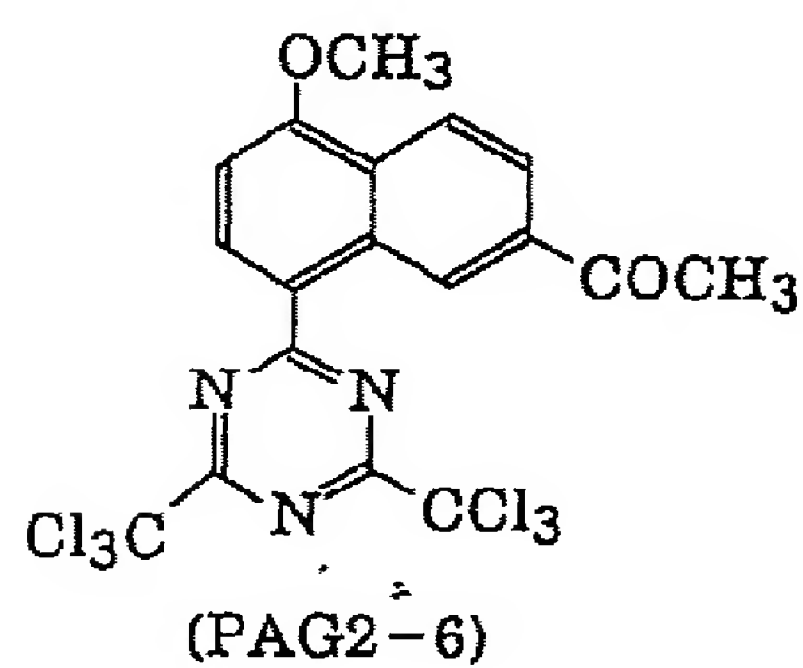
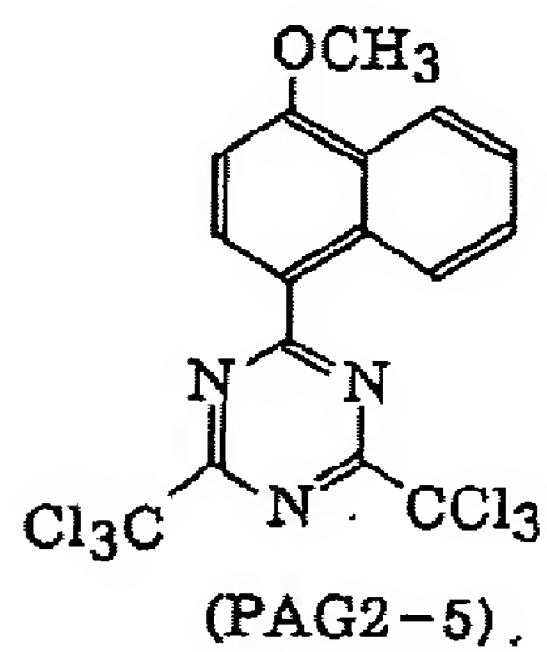
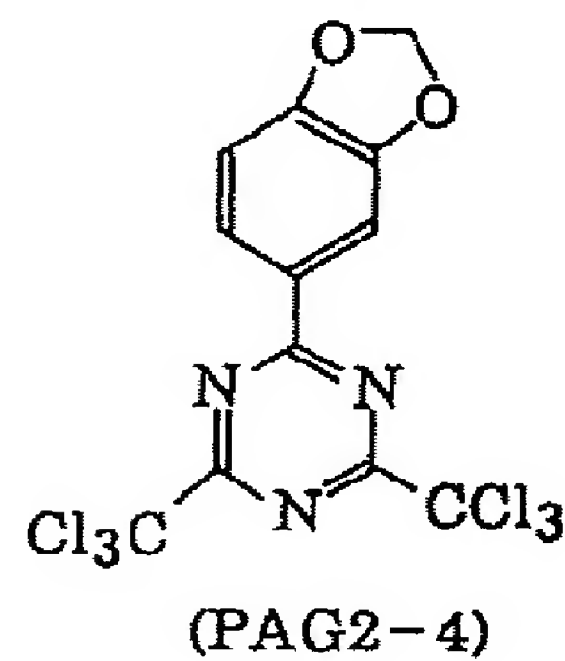
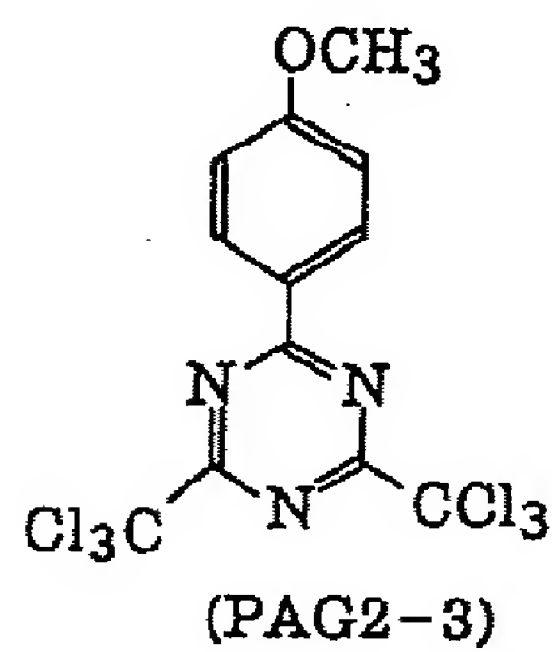
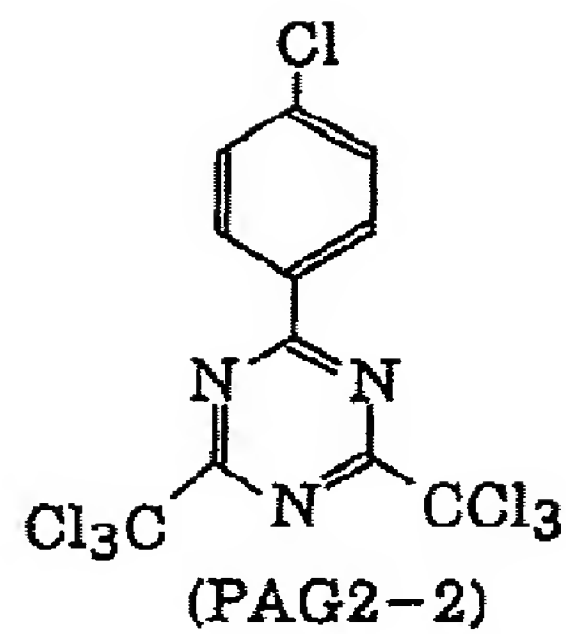
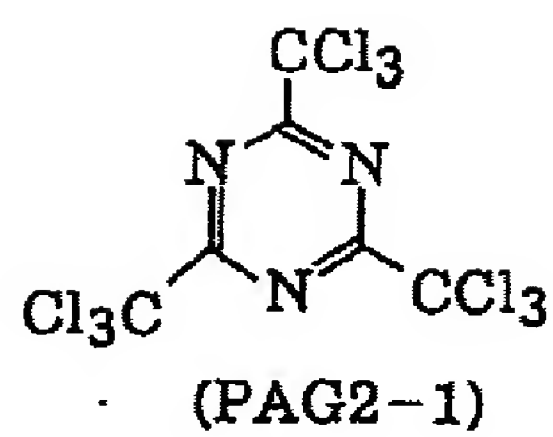
(PAG1-6)



(PAG1-7)

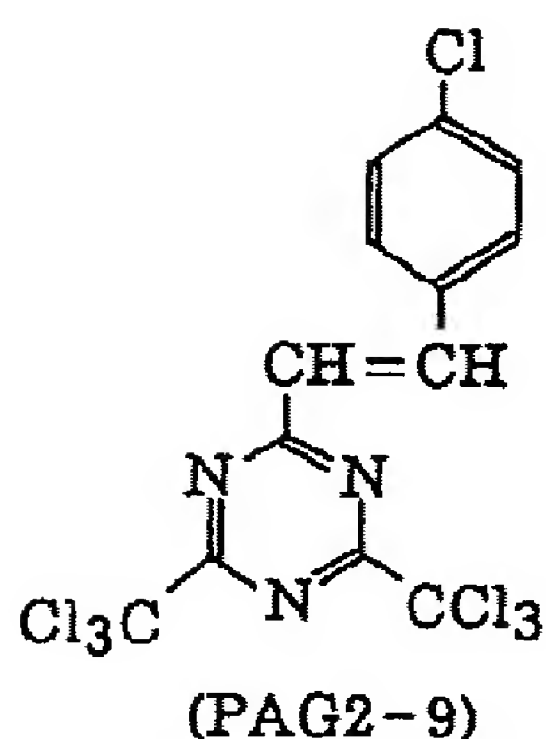


(PAG1-8)

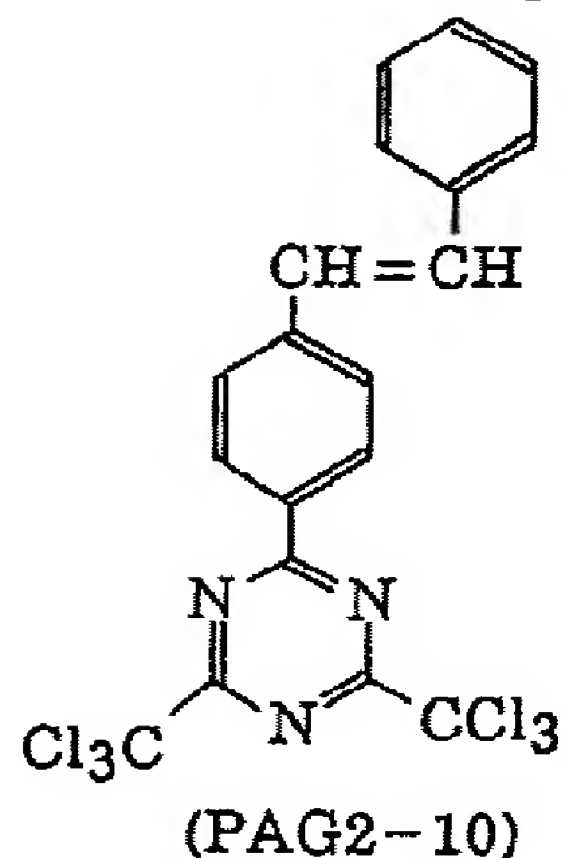




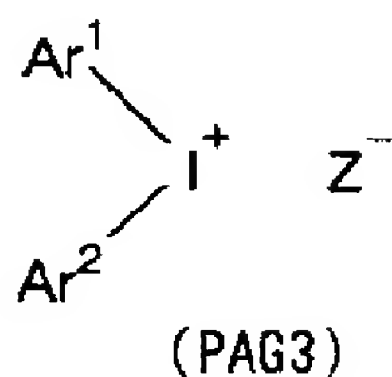
45



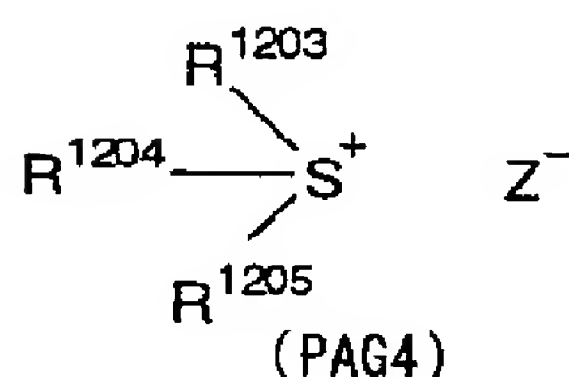
46



【0084】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。



\* 【0085】  
【化27】



【0086】ここで式Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0087】R<sup>1203</sup>、R<sup>1204</sup>、R<sup>1205</sup>は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

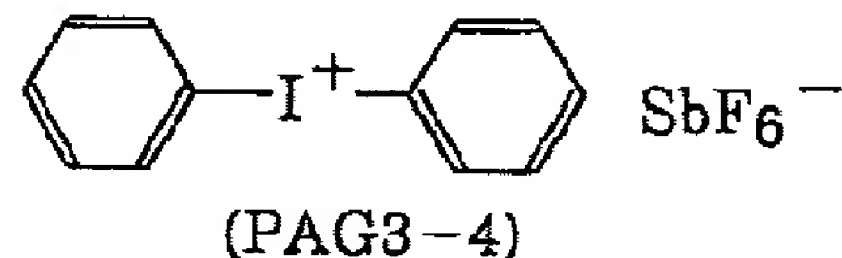
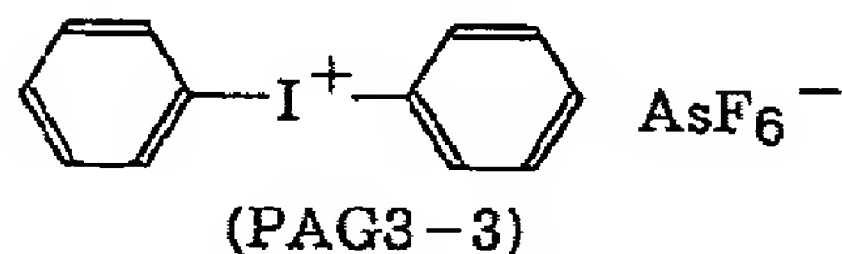
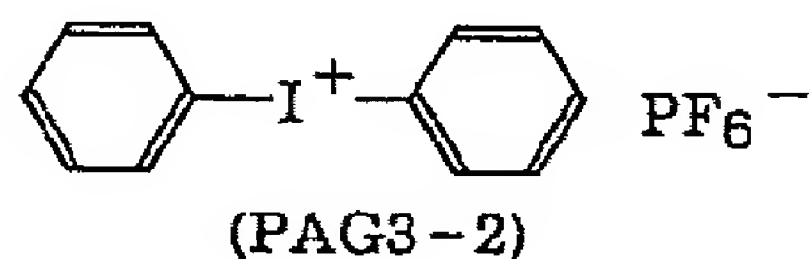
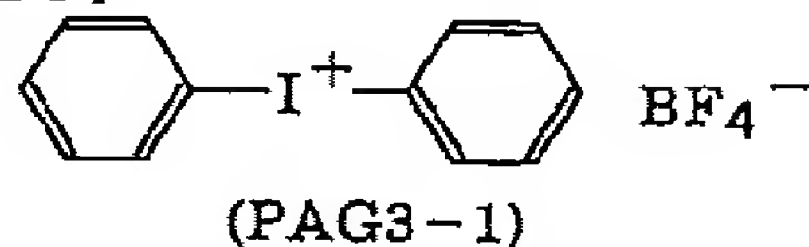
【0088】Z<sup>-</sup>は対アニオンを示し、例えばBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0089】またR<sup>1203</sup>、R<sup>1204</sup>、R<sup>1205</sup>のうちの2つ及びAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>はそれぞれの単結合又は置換基を※

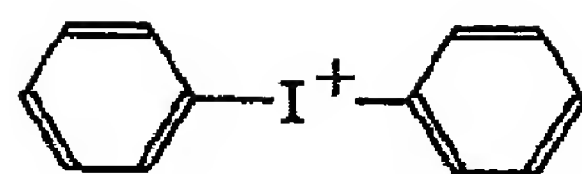
※介して結合してもよい。

【0090】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0091】  
【化28】



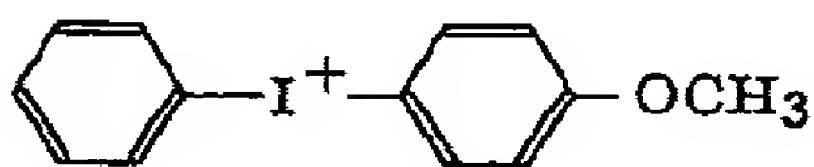
【0092】  
【化29】



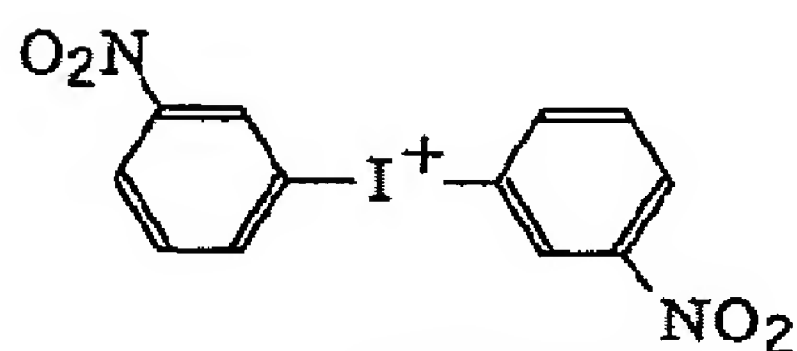
(PAG3-5)



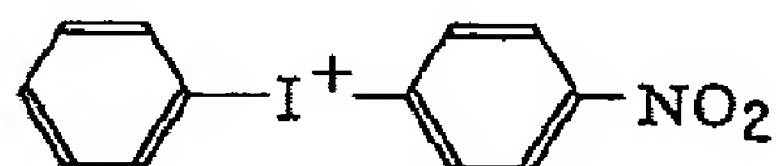
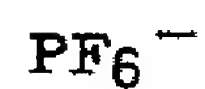
(PAG3-6)



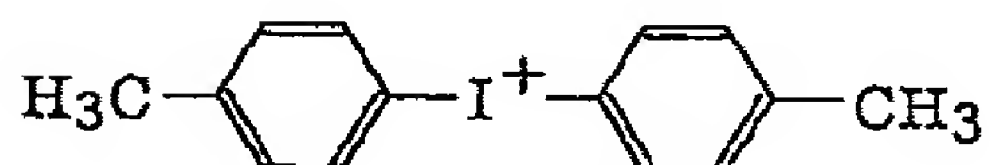
(PAG3-7)



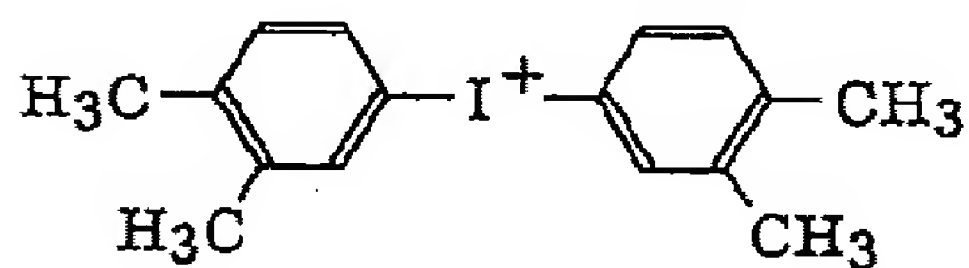
(PAG3-8)



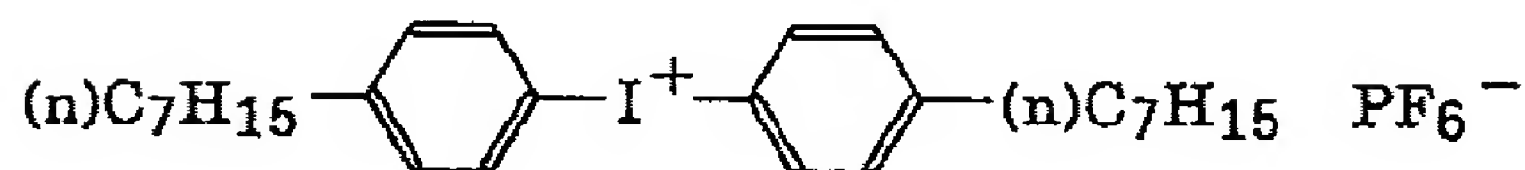
(PAG3-9)



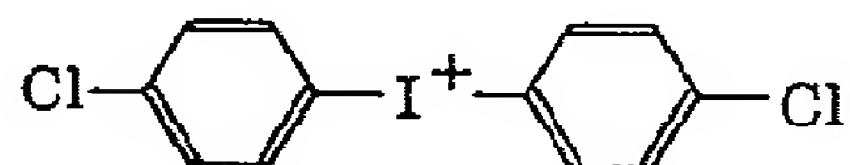
(PAG3-10)



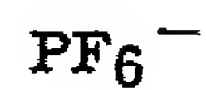
(PAG3-11)

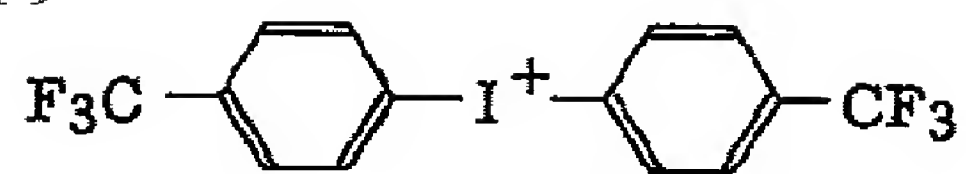


(PAG3-12)

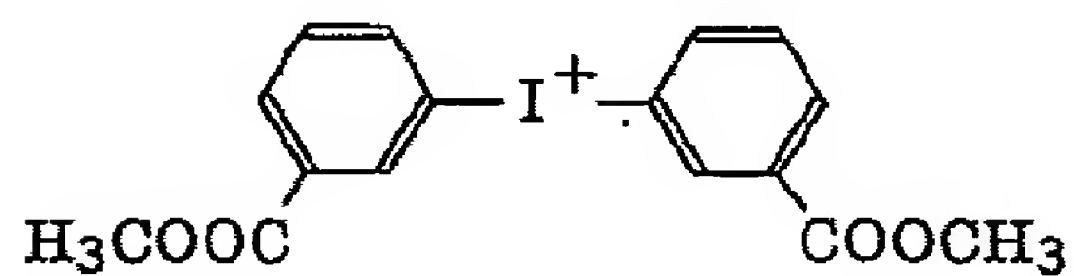


(PAG3-13)

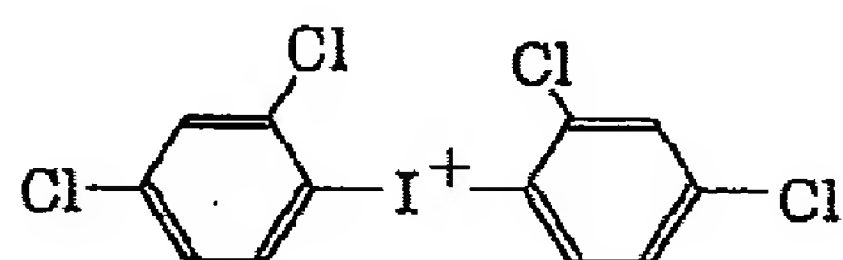




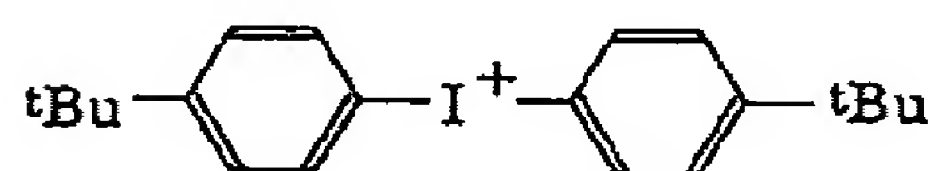
(PAG3-14)



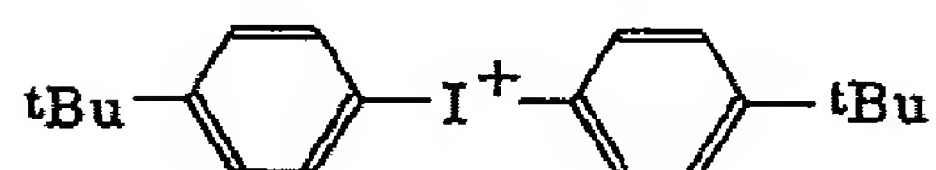
(PAG3-15)



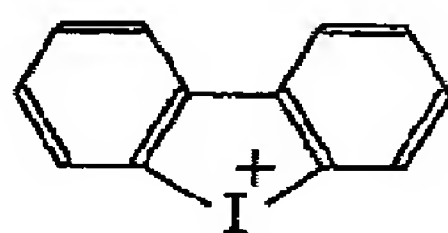
(PAG3-16)



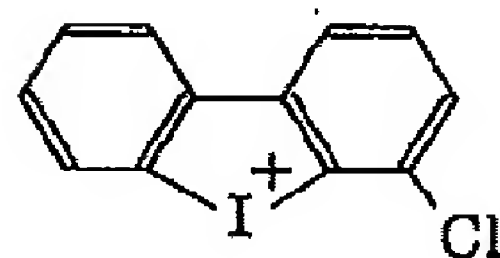
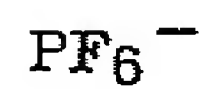
(PAG3-17)



(PAG3-18)



(PAG3-19)

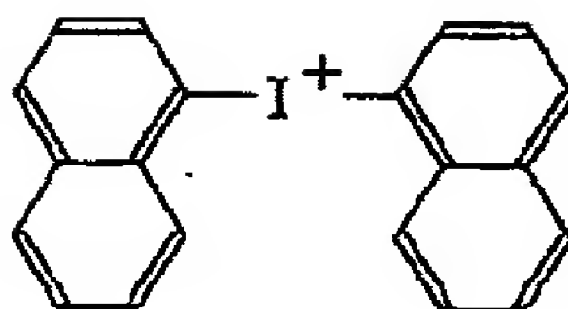


(PAG3-20)

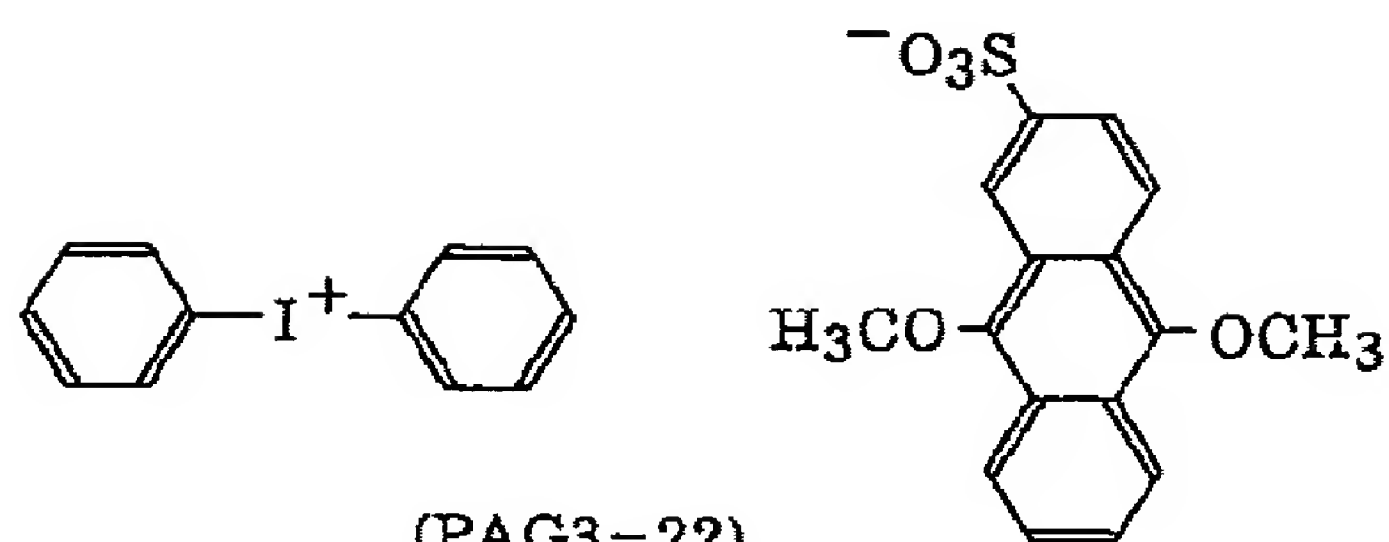


51

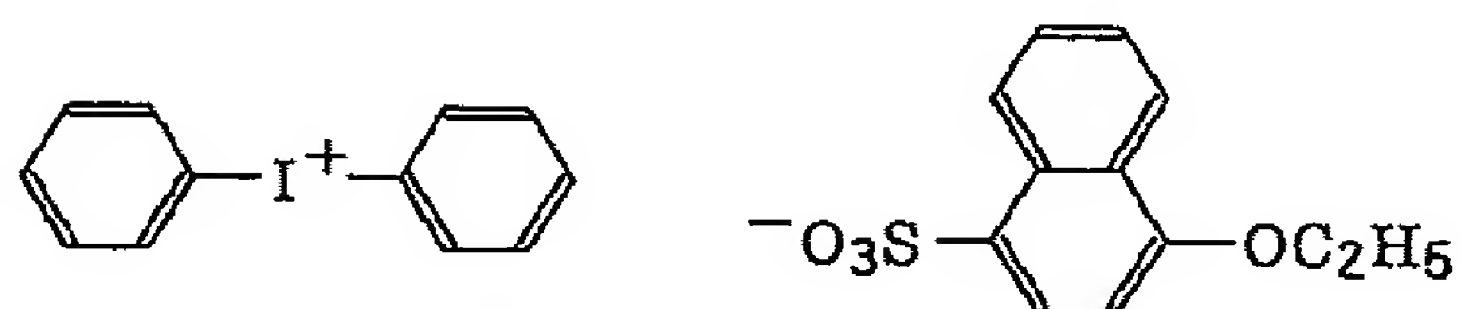
52



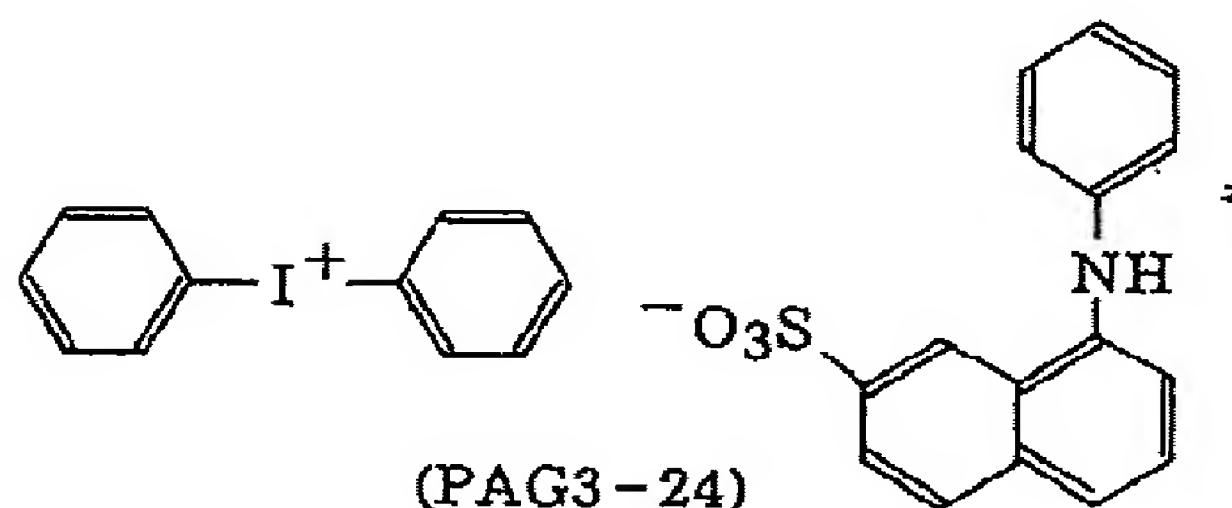
(PAG3-21)



(PAG3-22)



(PAG3-23)

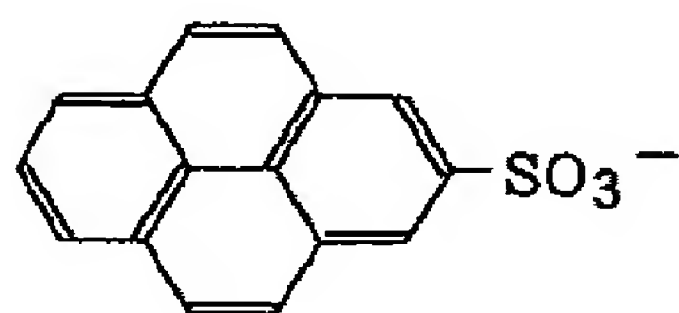
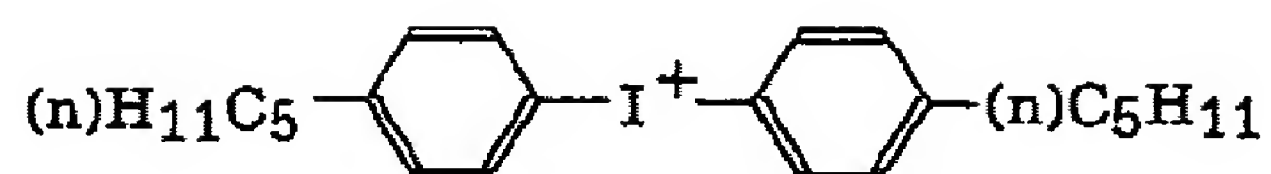


(PAG3-24)

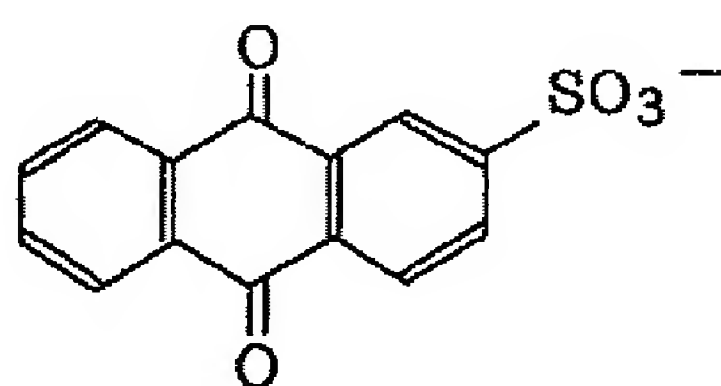
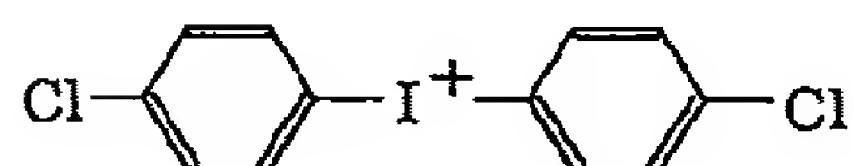
【0095】

\* \* 【化32】

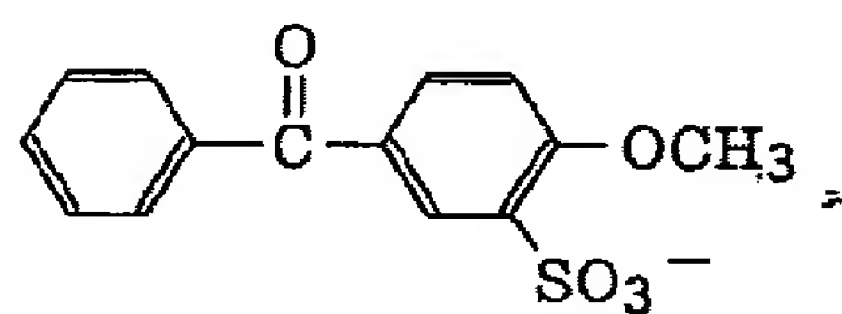
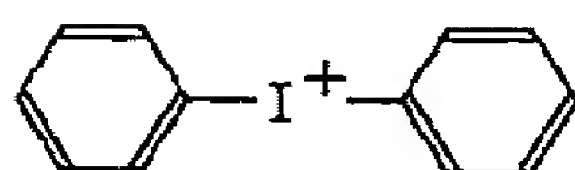
53



(PAG3-25)



(PAG3-26)



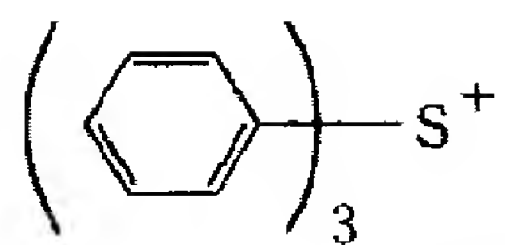
(PAG3-27)

【0096】

【化33】



55

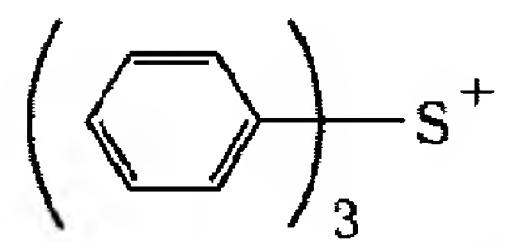


(PAG4-1)

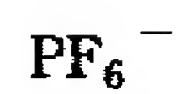


【0097】

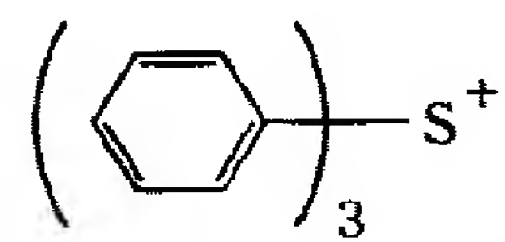
【化34】



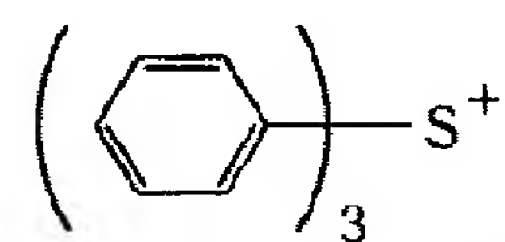
(PAG4-2)



10



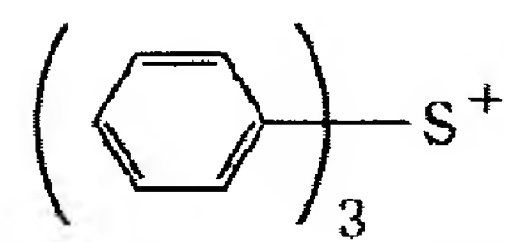
(PAG4-3)



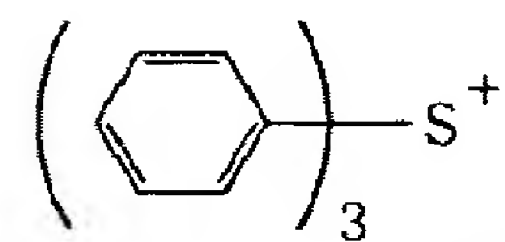
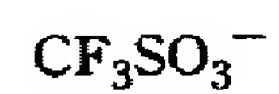
(PAG4-4)



20



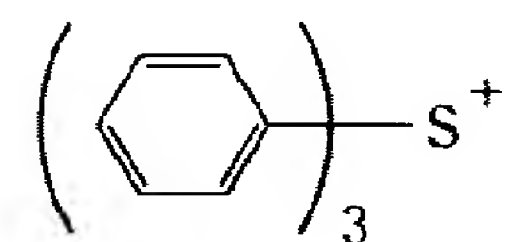
(PAG4-5)



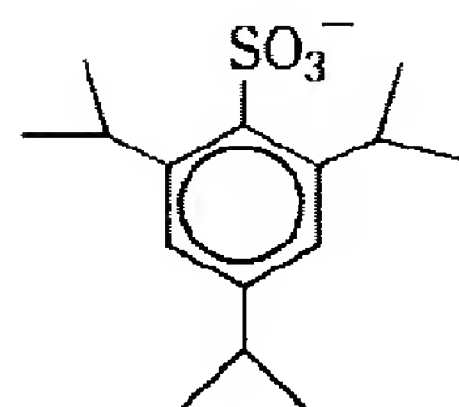
(PAG4-6)



30

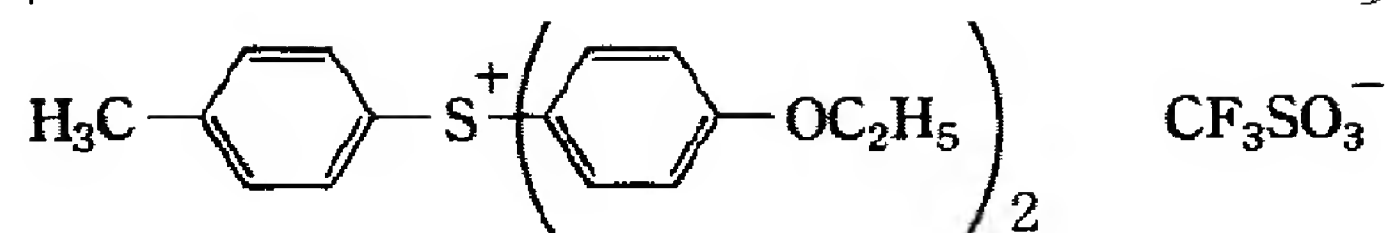


(PAG4-7)

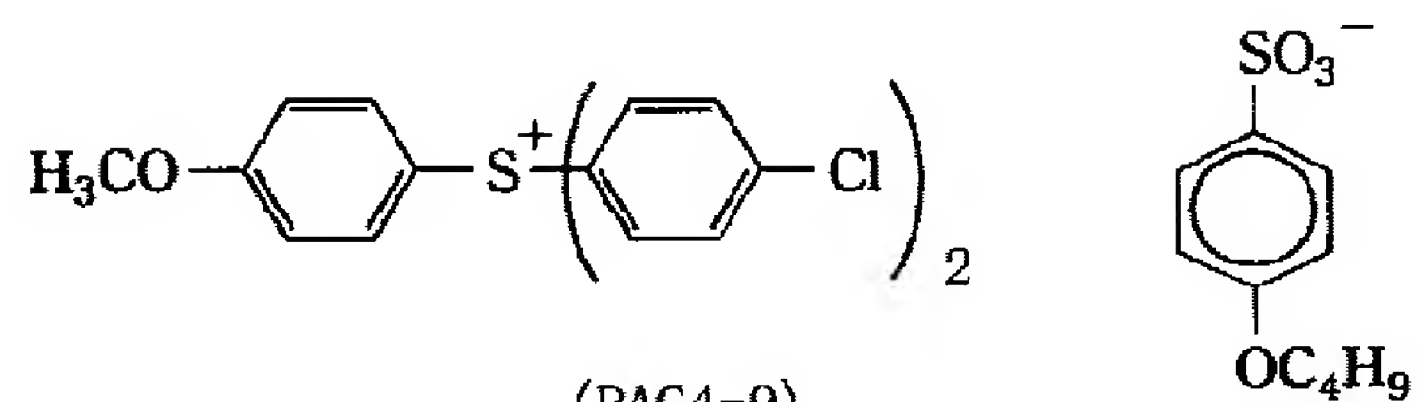


57

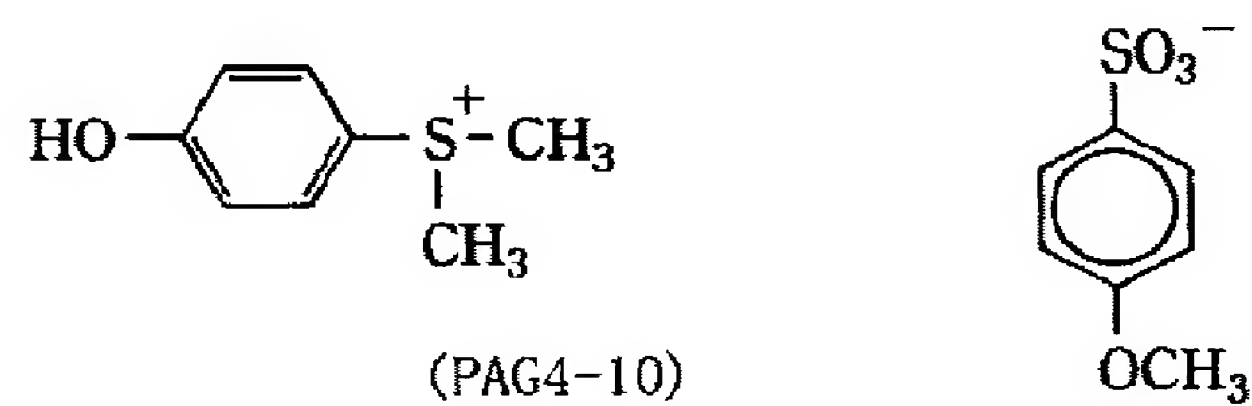
58



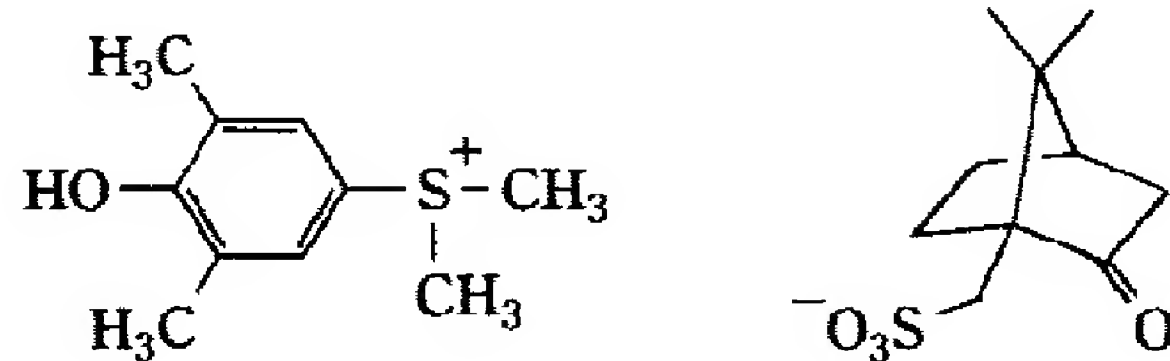
(PAG4-8)



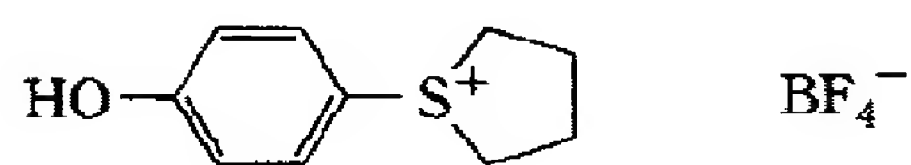
(PAG4-9)



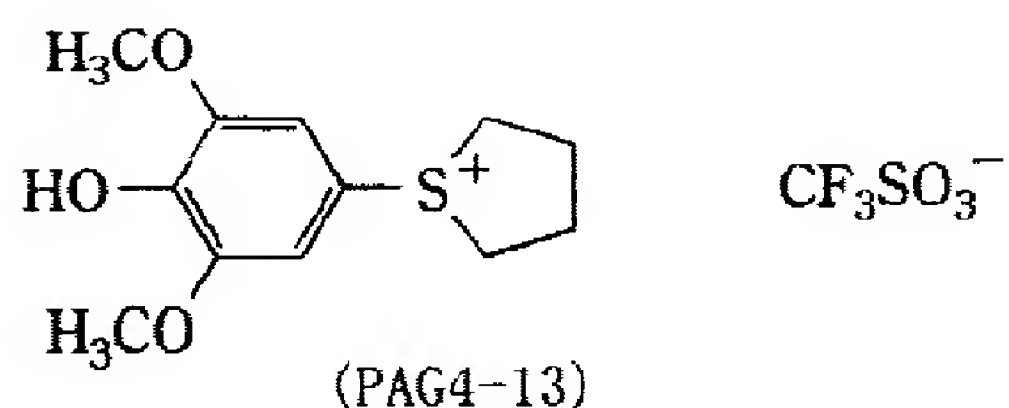
(PAG4-10)



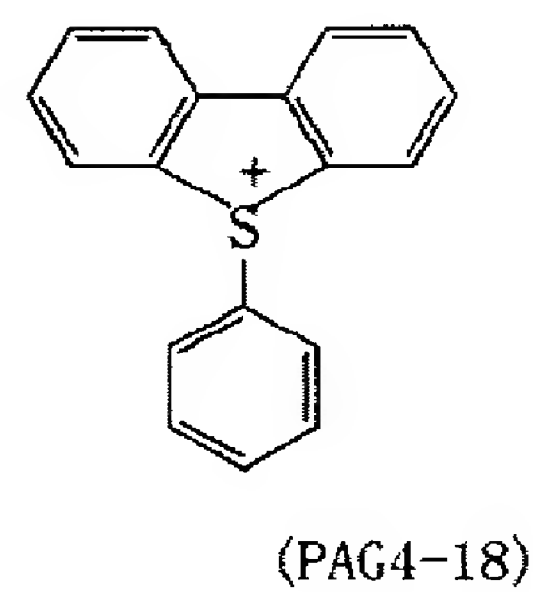
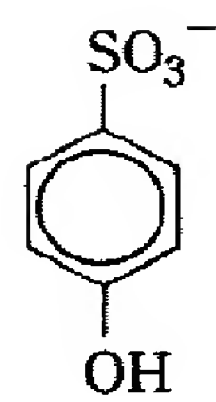
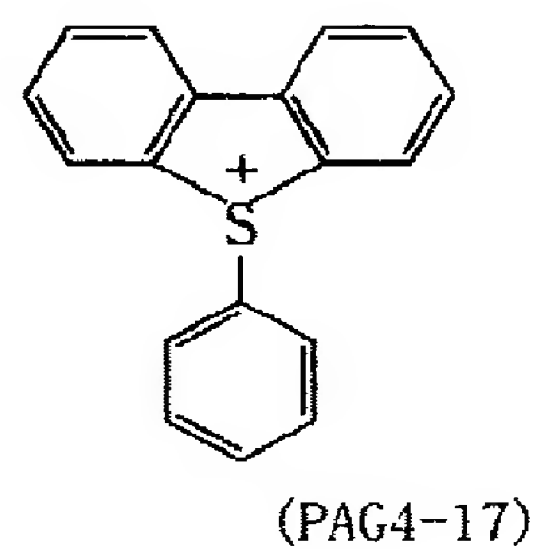
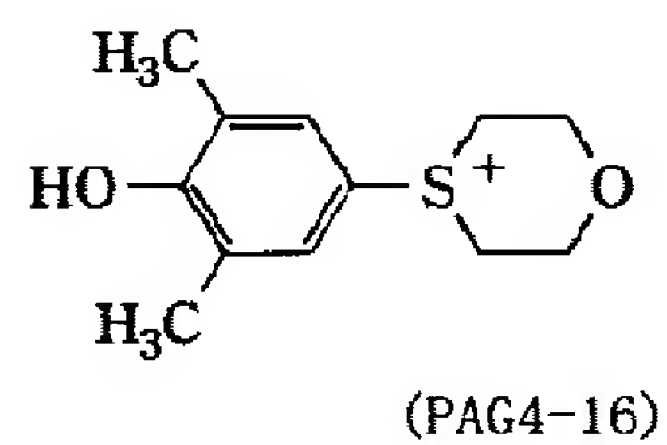
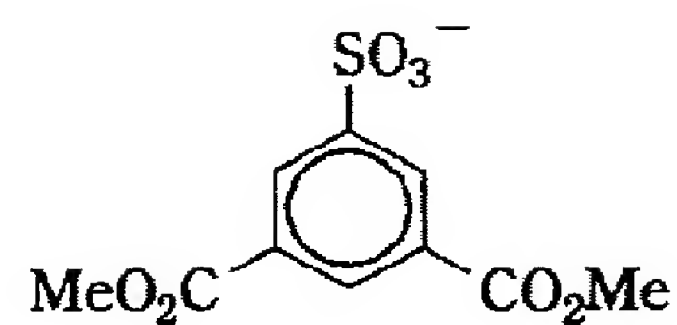
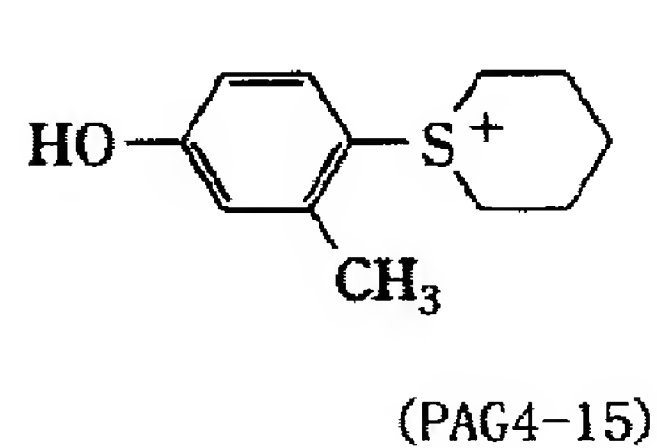
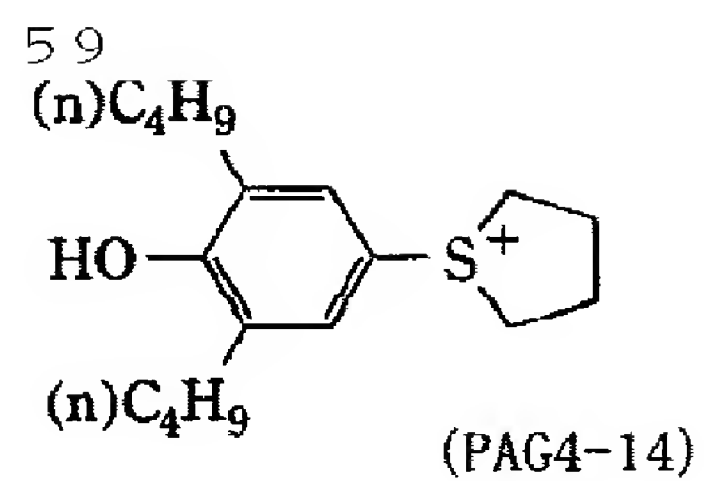
(PAG4-11)



(PAG4-12)

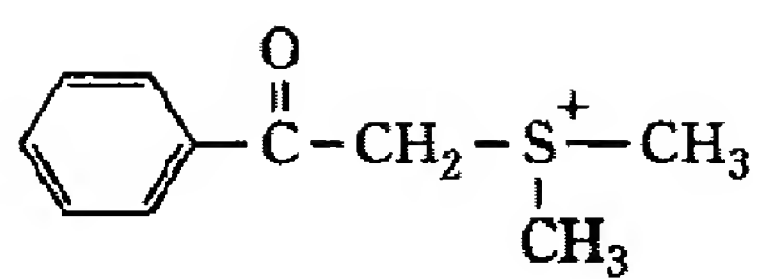


(PAG4-13)

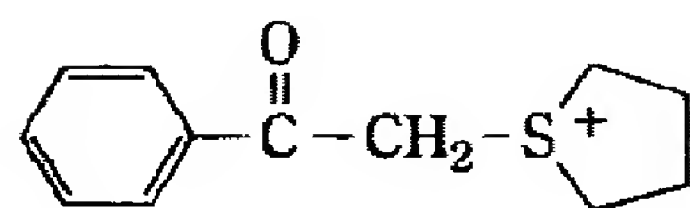
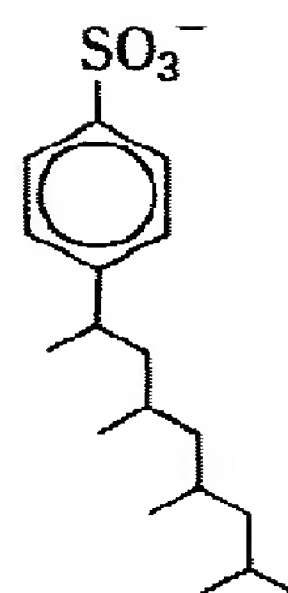


61

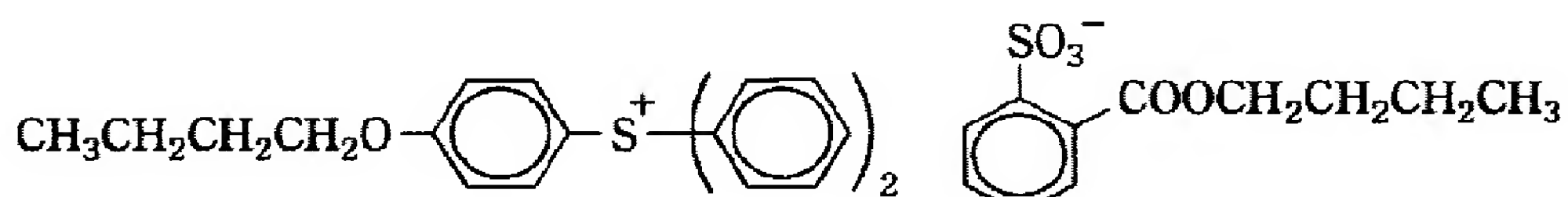
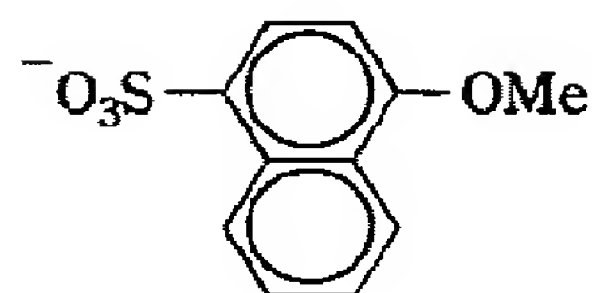
62



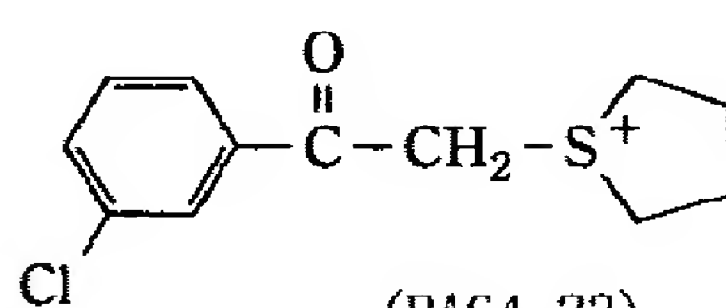
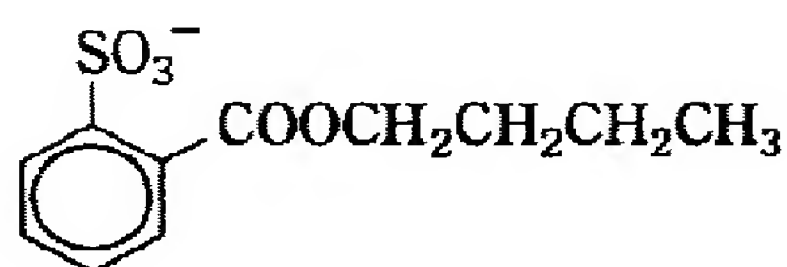
(PAG4-19)



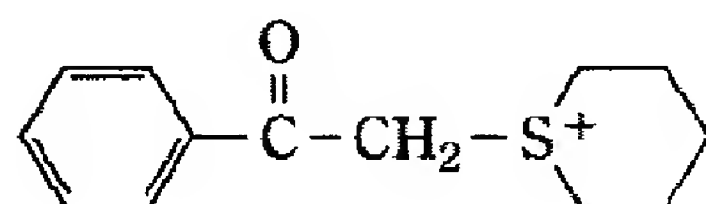
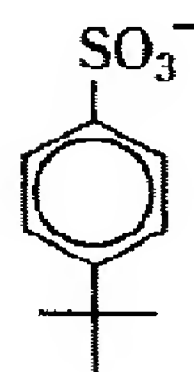
(PAG4-20)



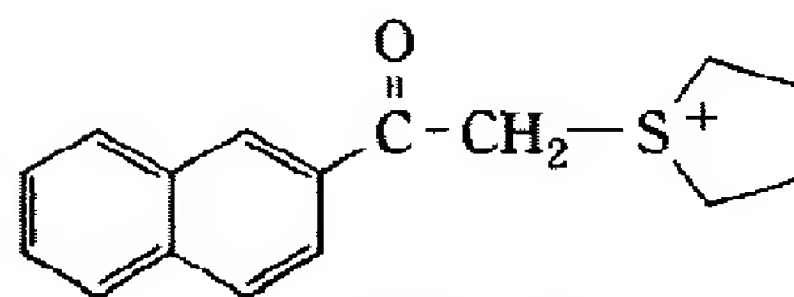
(PAG4-21)



(PAG4-22)



(PAG4-23)

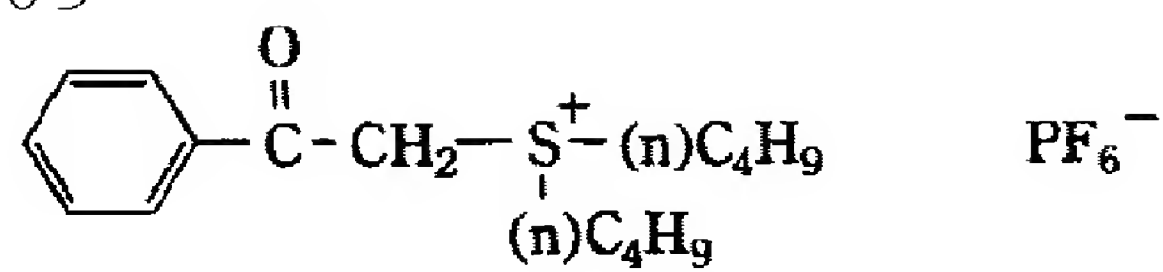


(PAG4-24)

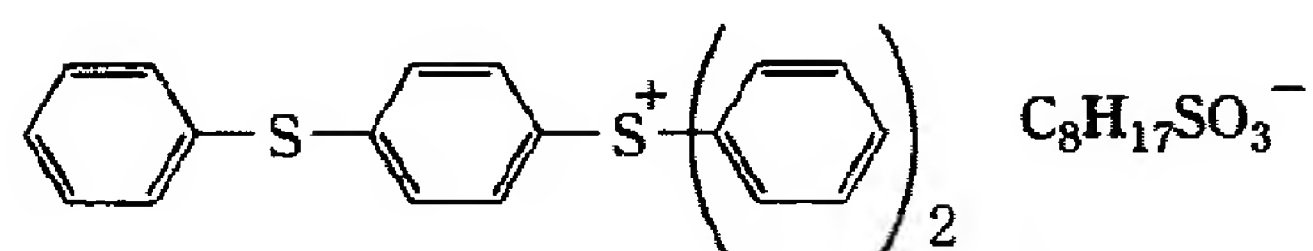


63

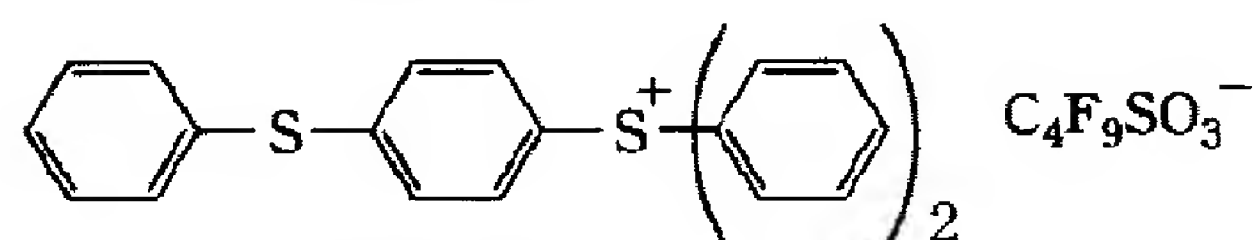
64



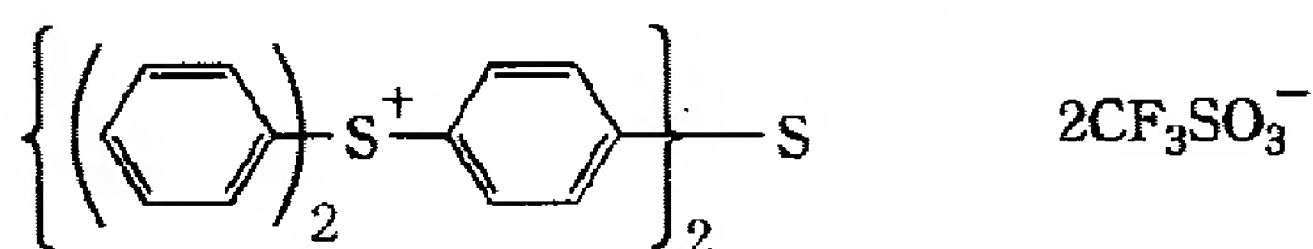
(PAG4-25)



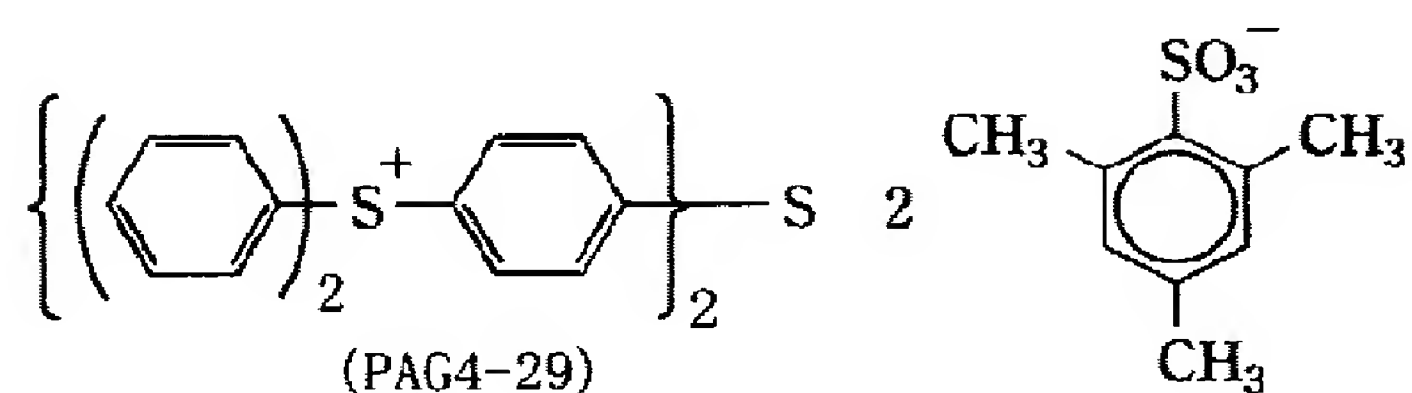
(PAG4-26)



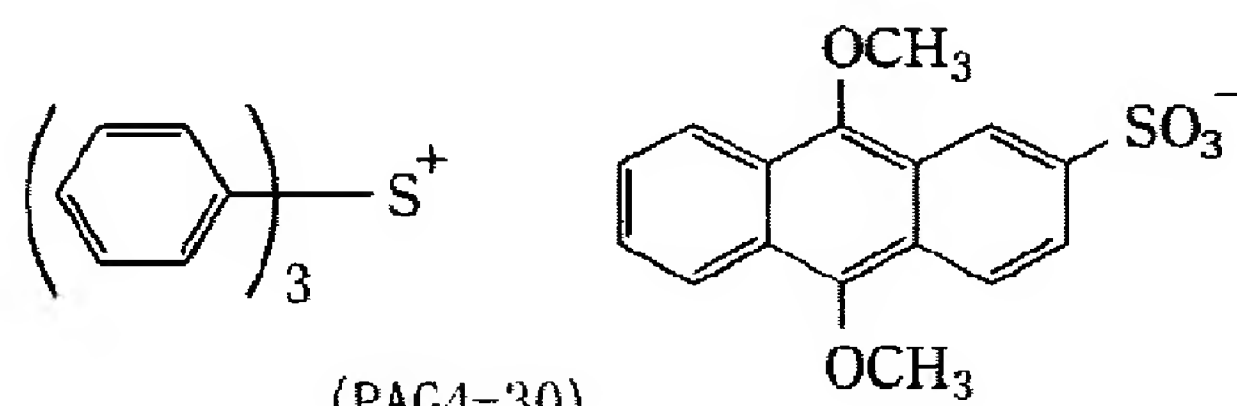
(PAG4-27)



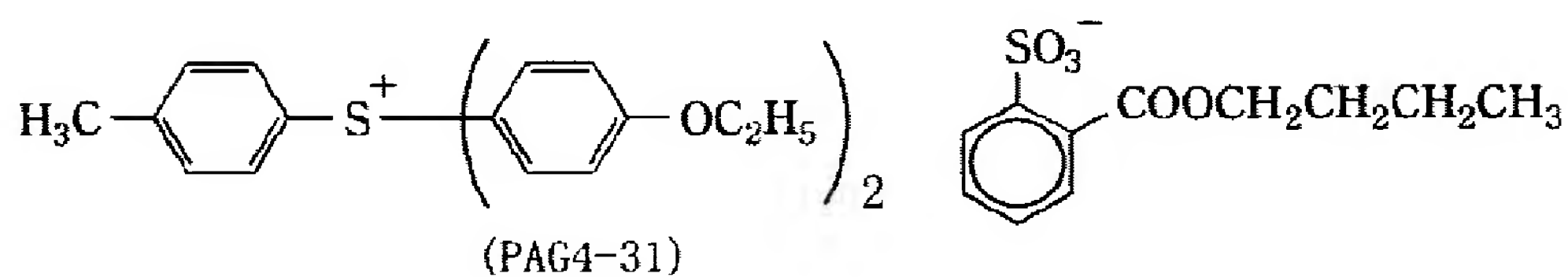
(PAG4-28)



(PAG4-29)



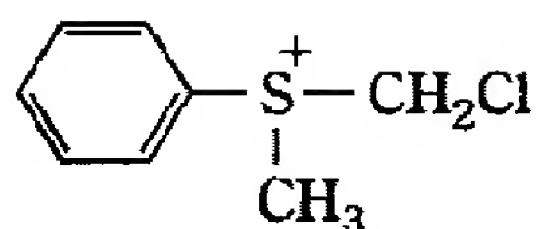
(PAG4-30)



(PAG4-31)

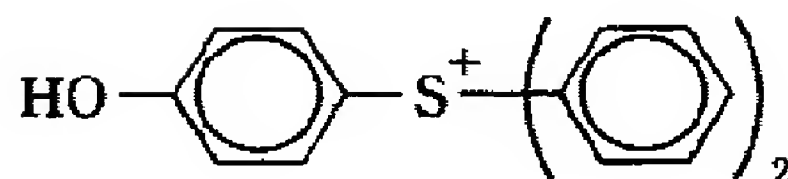
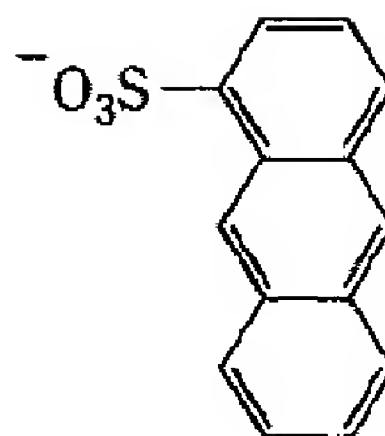


65

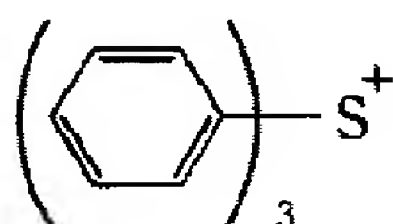
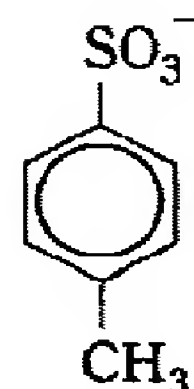


(PAG4-32)

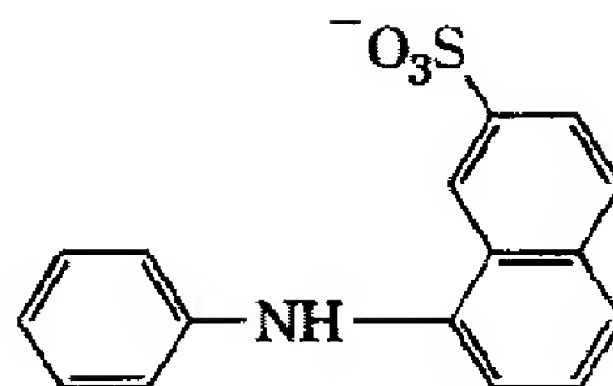
66



(PAG4-33)



(PAG4-34)



【0102】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0103】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

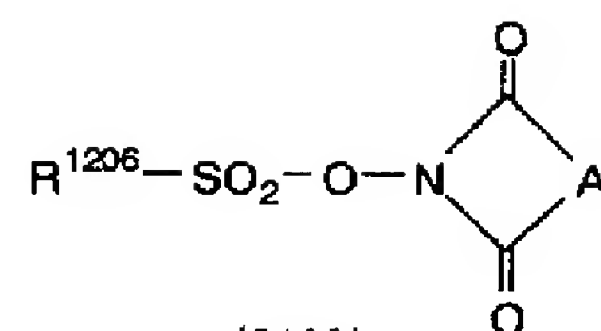
【0104】

【化39】

\*



(PAG5)



(PAG6)

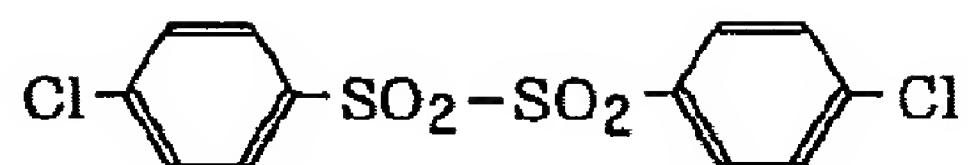
30

【0105】式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{1206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

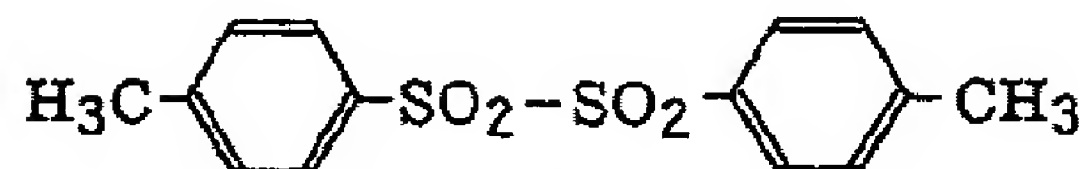
【0106】

【化40】

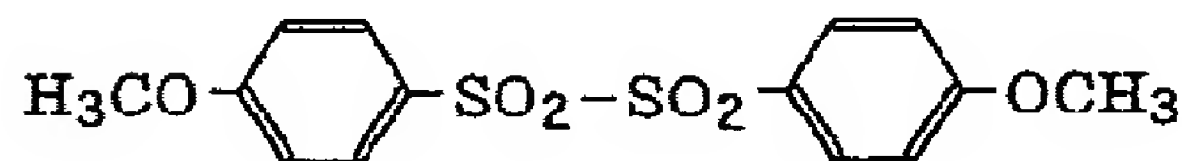
\*



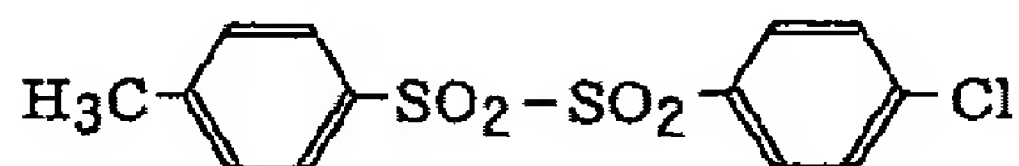
(PAG5-1)



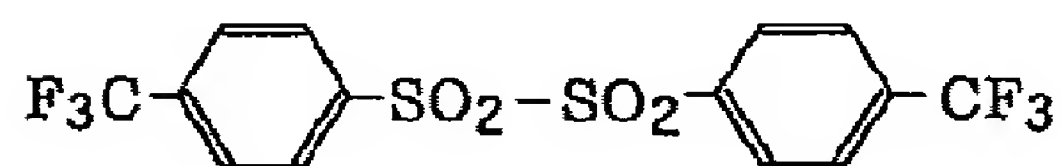
(PAG5-2)



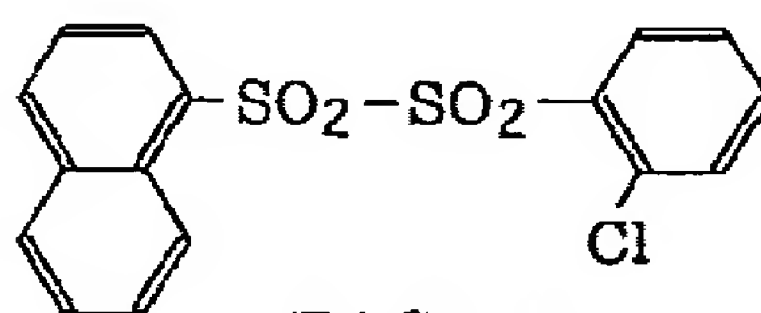
(PAG5-3)



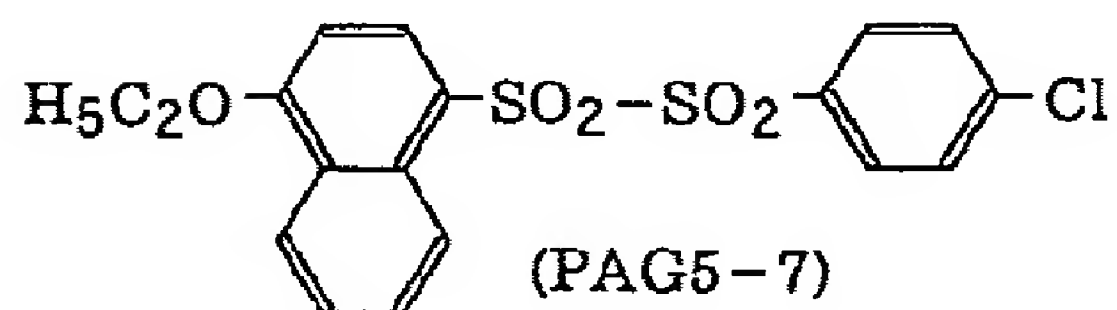
(PAG5-4)



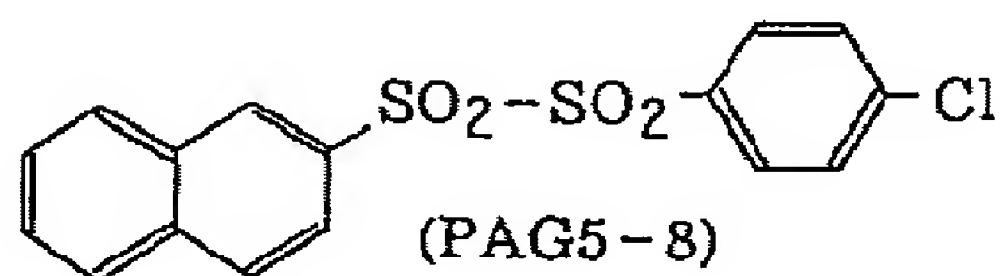
(PAG5-5)



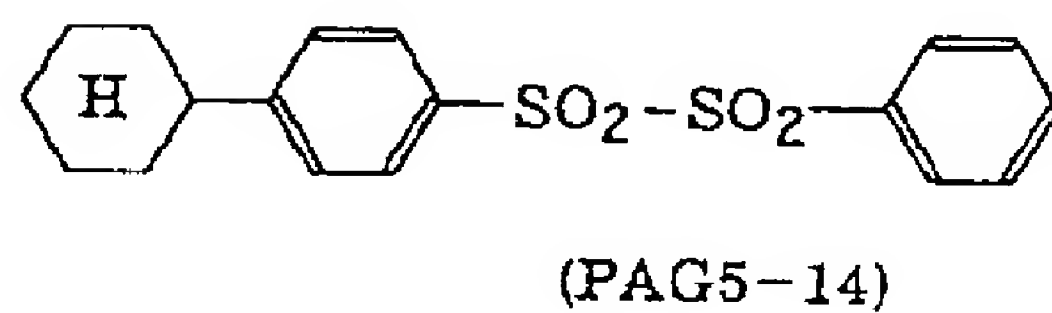
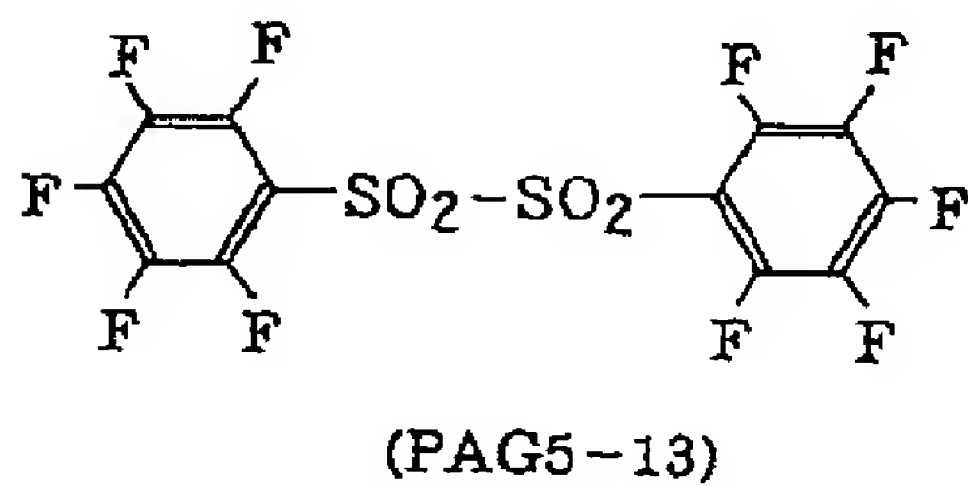
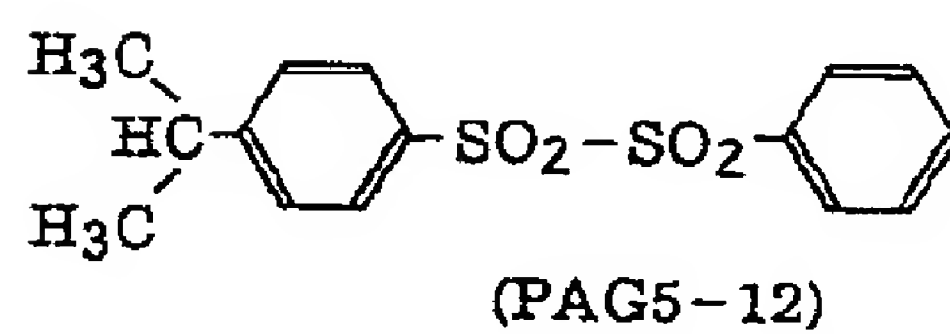
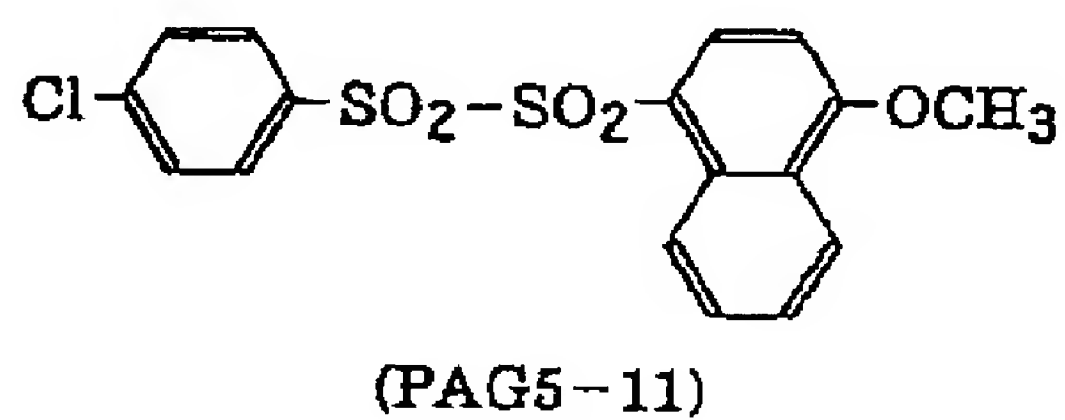
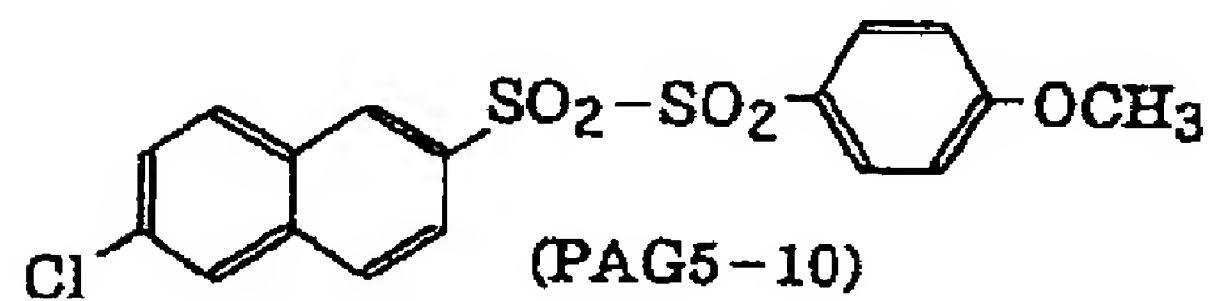
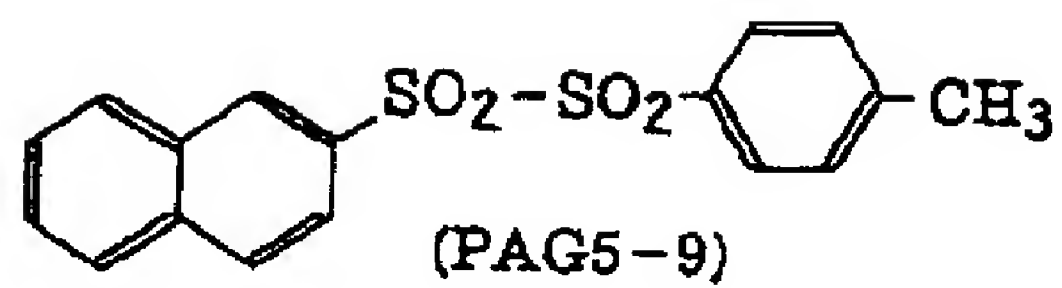
(PAG5-6)

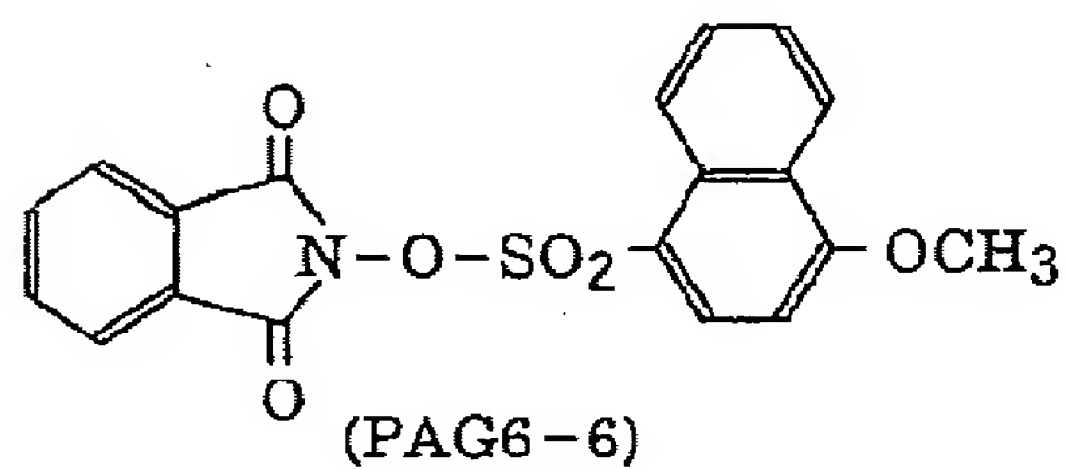
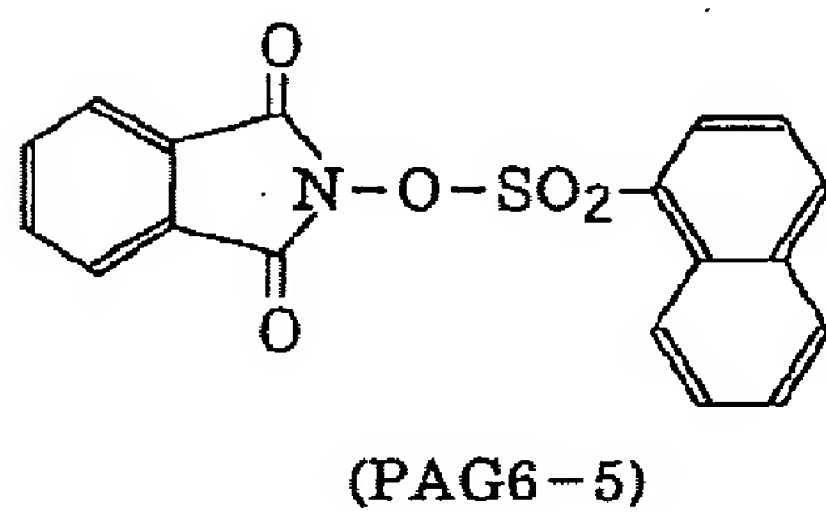
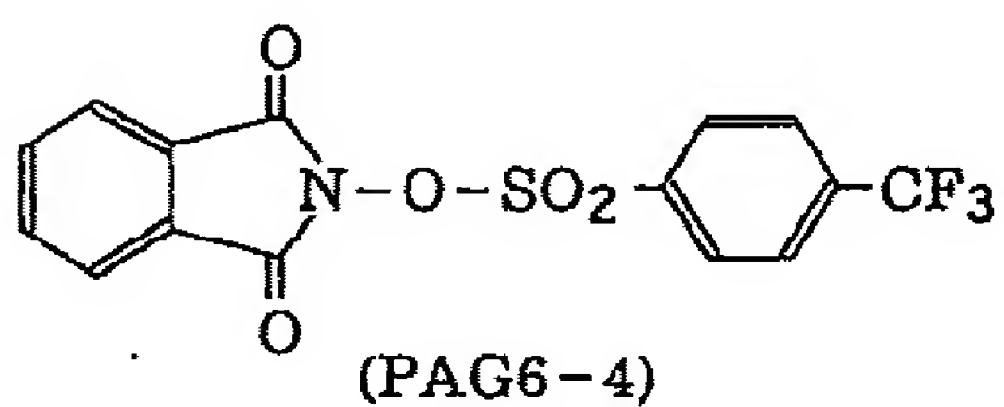
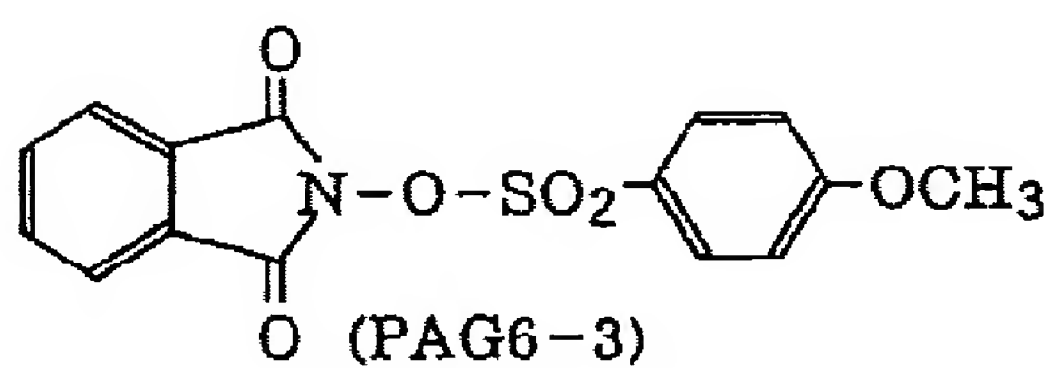
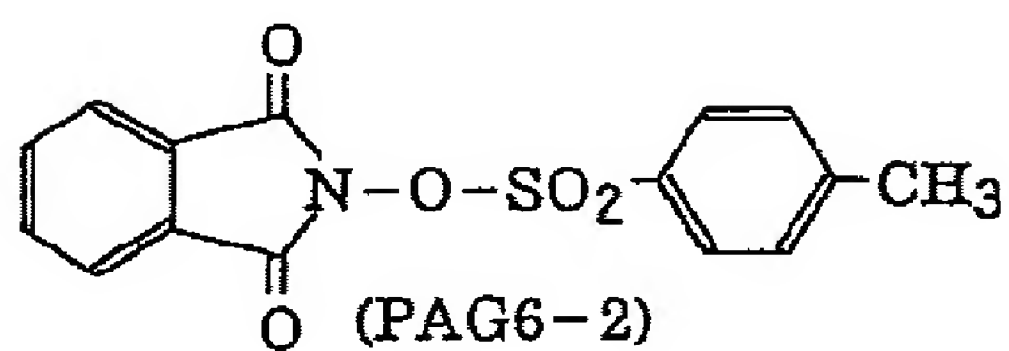
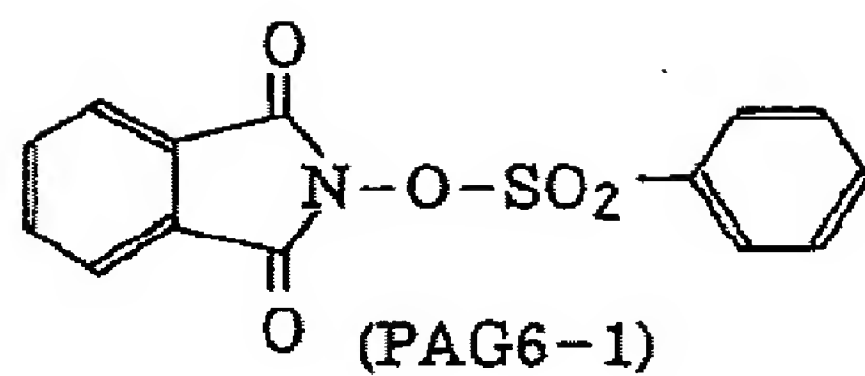


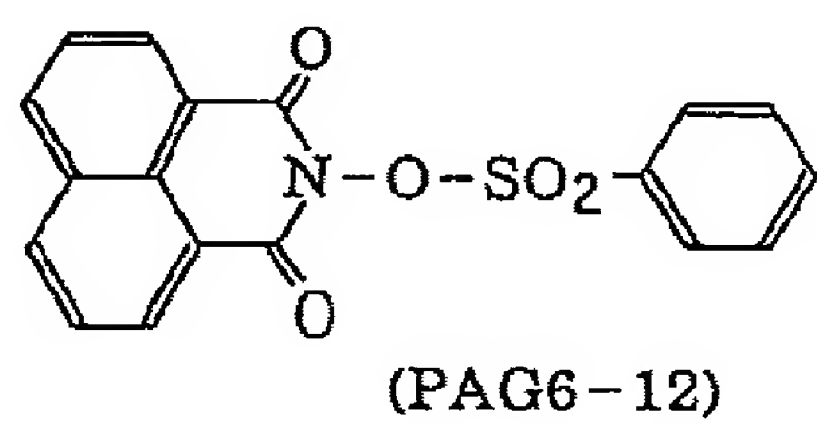
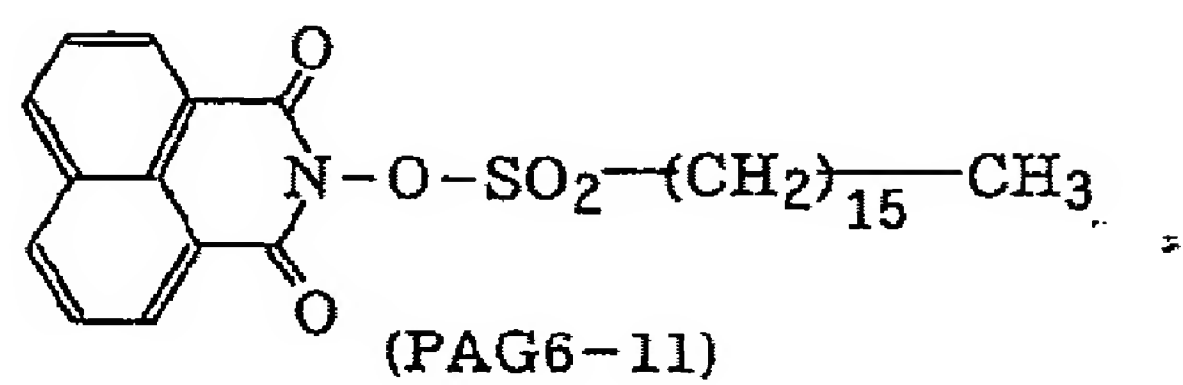
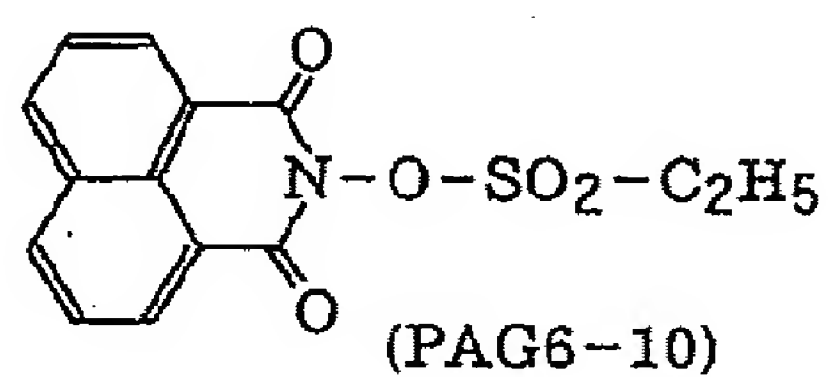
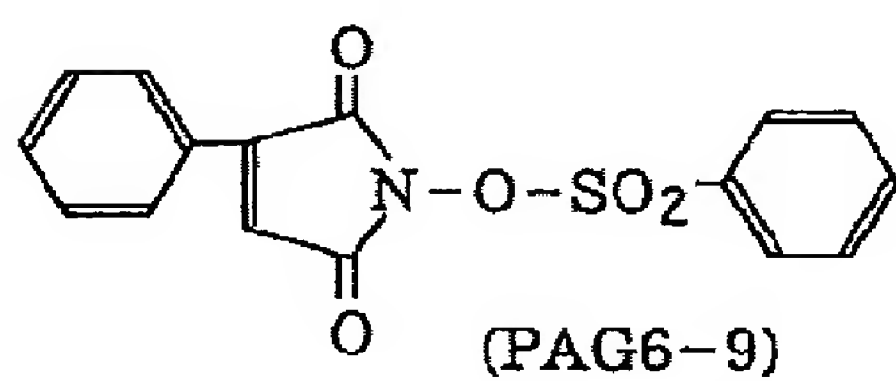
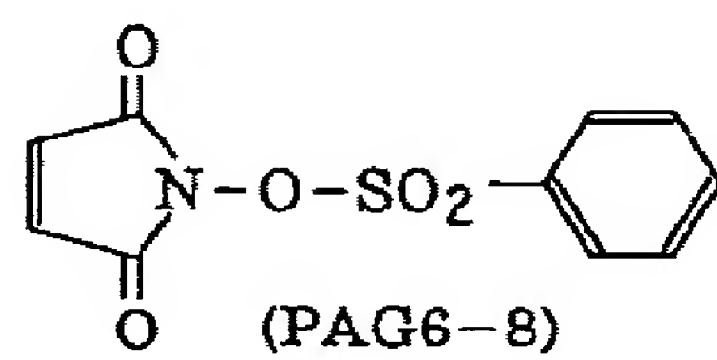
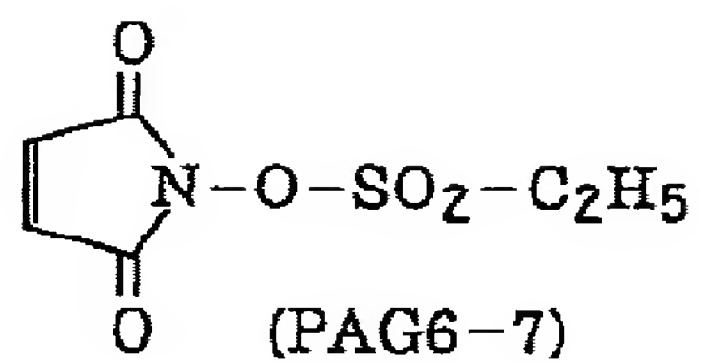
(PAG5-7)



(PAG5-8)



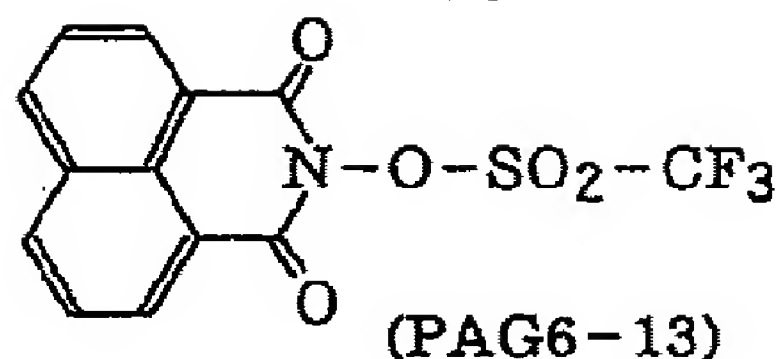




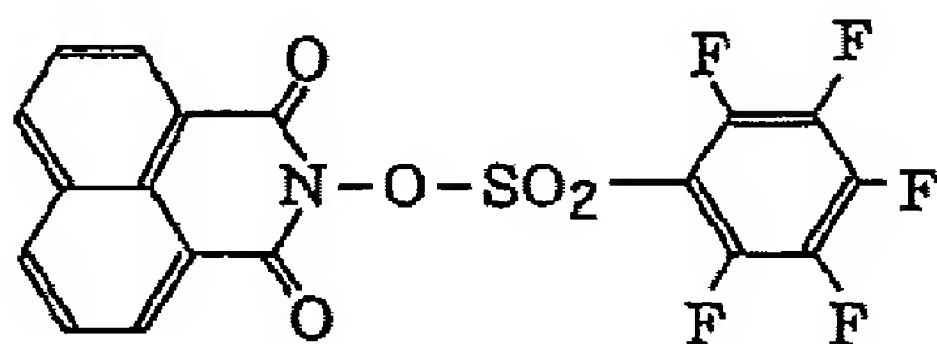
【0110】

【化44】

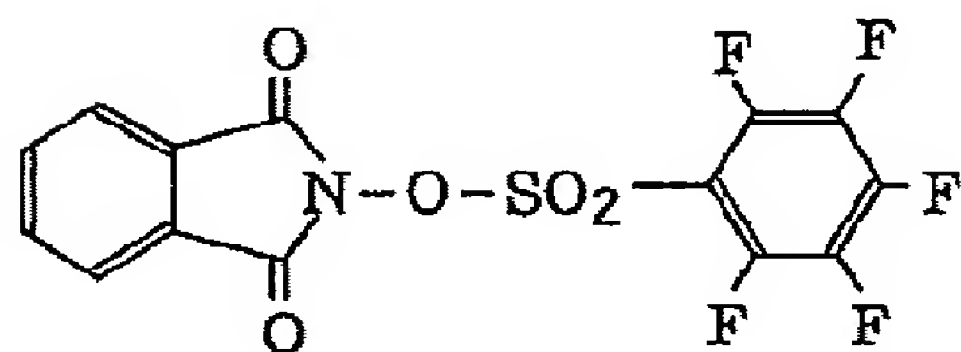
75



(PAG6-14)



(PAG6-15)



【0111】〔II〕(B)低分子酸分解性溶解阻止化合物(「(B)成分」)

本発明において使用される第1の低分子酸分解性溶解阻止化合物((B1)、(B2))について説明する。本発明において、(B1)の化合物は、酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する分子量1000を超え、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物であり、部分構造として、2個以上のトリフェニルメタン構造が非共役的に連結されている溶解阻止化合物である。また(B2)の化合物は、酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解度が酸の作用により増大する分子量1000を超え、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物であり、部分構造として、前記の一般式(b2)で表される構造を3個以上含み、該構造が非共役的に連結されている溶解阻止化合物である。

【0112】(B1)化合物としては、前記一般式(b1)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

(B2)化合物としては、前記一般式(b3)及び(b4)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

【0113】また、(B1)又は(B2)の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の(B1)又は(B2)の

76

酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは1,000~2,750、更に好ましくは1,000~2,500である。

【0114】一般式(b1)~(b4)において、R<sup>101</sup>~R<sup>144</sup>の直鎖状、分岐状アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、環状アルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましい。R<sup>101</sup>~R<sup>144</sup>のアルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましい。

【0115】一般式(b1)~(b4)における連結基Lとしては、置換基を有してもよいメチレン基を表し、置換基としてはメチル基が好ましい。Yは、水素原子またはメチル基を表す。

【0116】更に、一般式(b1)~(b4)における酸分解性基Zとしては、同一でも異なってもよく、水素原子、酸分解性基としては、-R<sup>200</sup>-COOA<sup>0</sup>又は-Ar-OB<sup>0</sup>を好ましく挙げることができる。ここでA<sup>0</sup>は、-C(R<sup>201</sup>)(R<sup>202</sup>)(R<sup>203</sup>)、-Si(R<sup>201</sup>)(R<sup>202</sup>)(R<sup>203</sup>)もしくは-C(R<sup>204</sup>)(R<sup>205</sup>)-O-R<sup>206</sup>基を示す。B<sup>0</sup>は、A<sup>0</sup>又は-CO-O-A<sup>0</sup>基を示す。

【0117】R<sup>200</sup>は、単結合、置換基を有してもよい2価の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を表し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基を表す。R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>、R<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を表し、R<sup>206</sup>は、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>のうち少なくとも2つは水素原子以外の基であり、また、R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>、及びR<sup>204</sup>~R<sup>206</sup>のうちの2つの基が互いに結合して環を形成してもよい。

【0118】R<sup>201</sup>~R<sup>206</sup>における直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、環状アルキル基もしくはアルケニル基は、上記R<sup>101</sup>~R<sup>144</sup>のものと同様なものを表す。また、R<sup>201</sup>~R<sup>206</sup>におけるアリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。

【0119】R<sup>200</sup>の、2価の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基としては、-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, p-フェニレン、m-フェニレン、o-フェニレン、1,8-ナフチレン、2,6-ナフチレン、9,10-アンスレンが挙げられる。



【0120】Arの2価の芳香族炭化水素基としては、上記R<sup>200</sup>のものと同様のものを表す。R<sup>201</sup>～R<sup>203</sup>、及びR<sup>204</sup>～R<sup>206</sup>のうちの2つの基が互いに結合して形成する環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環などが、あるいはテトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環などが挙げられる。

【0121】また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキ

\*キシカルボニル基を挙げることができる。

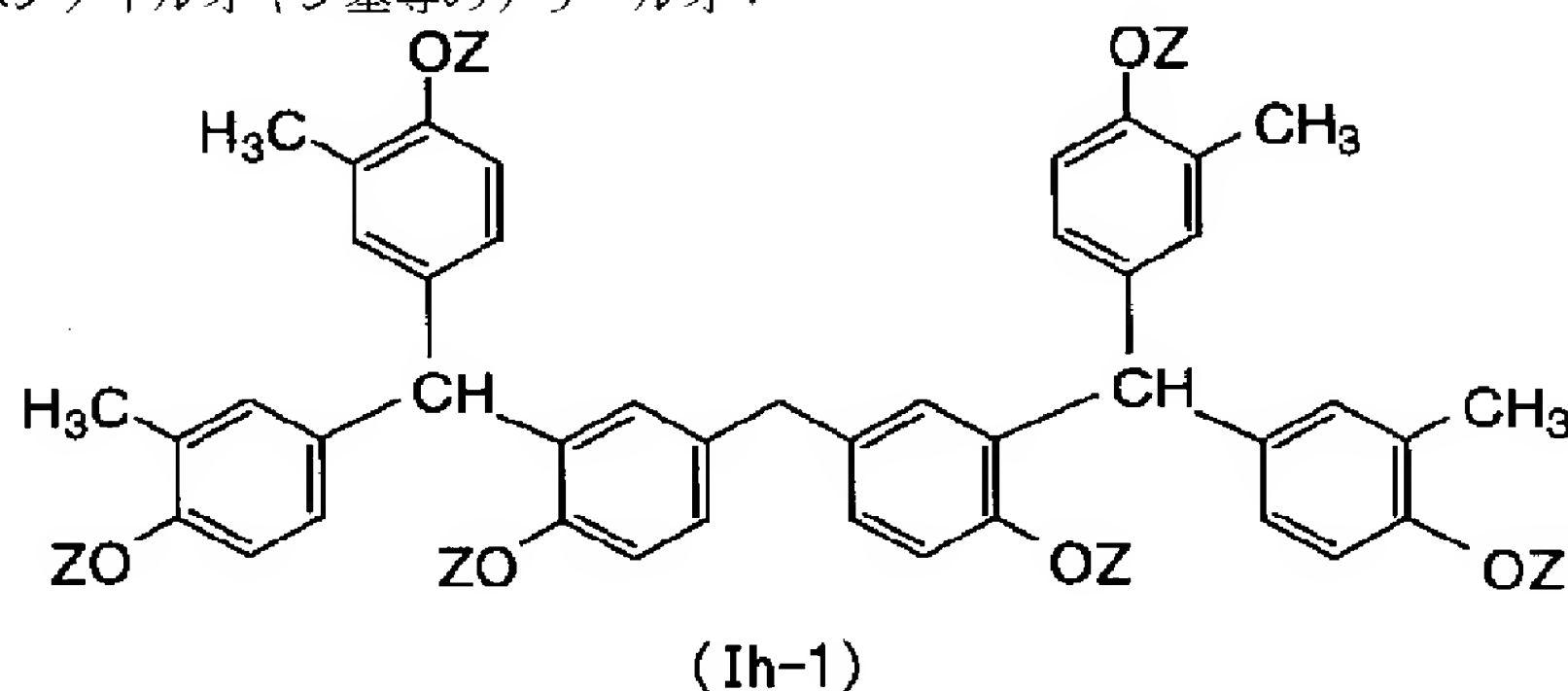
【0122】-A<sup>0</sup>、R<sup>200</sup>-COOA<sup>0</sup>又は-Ar-O-B<sup>0</sup>で示される基として好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0123】一般式(b1)～(b4)において、Zは水素原子、-A<sup>0</sup>、-R<sup>200</sup>-COOA<sup>0</sup>又は-Ar-O-B<sup>0</sup>を表すが、同一分子中の少なくとも50モル%、好ましくは60モル%以上は、-A<sup>0</sup>、-R<sup>200</sup>-COOA<sup>0</sup>又は-Ar-O-B<sup>0</sup>を表す。同一分子中の複数のZは、同一でも異なってもよい。

【0124】本発明において、一般式(b1)～(b4)で表される化合物の具体例を以下に示す。

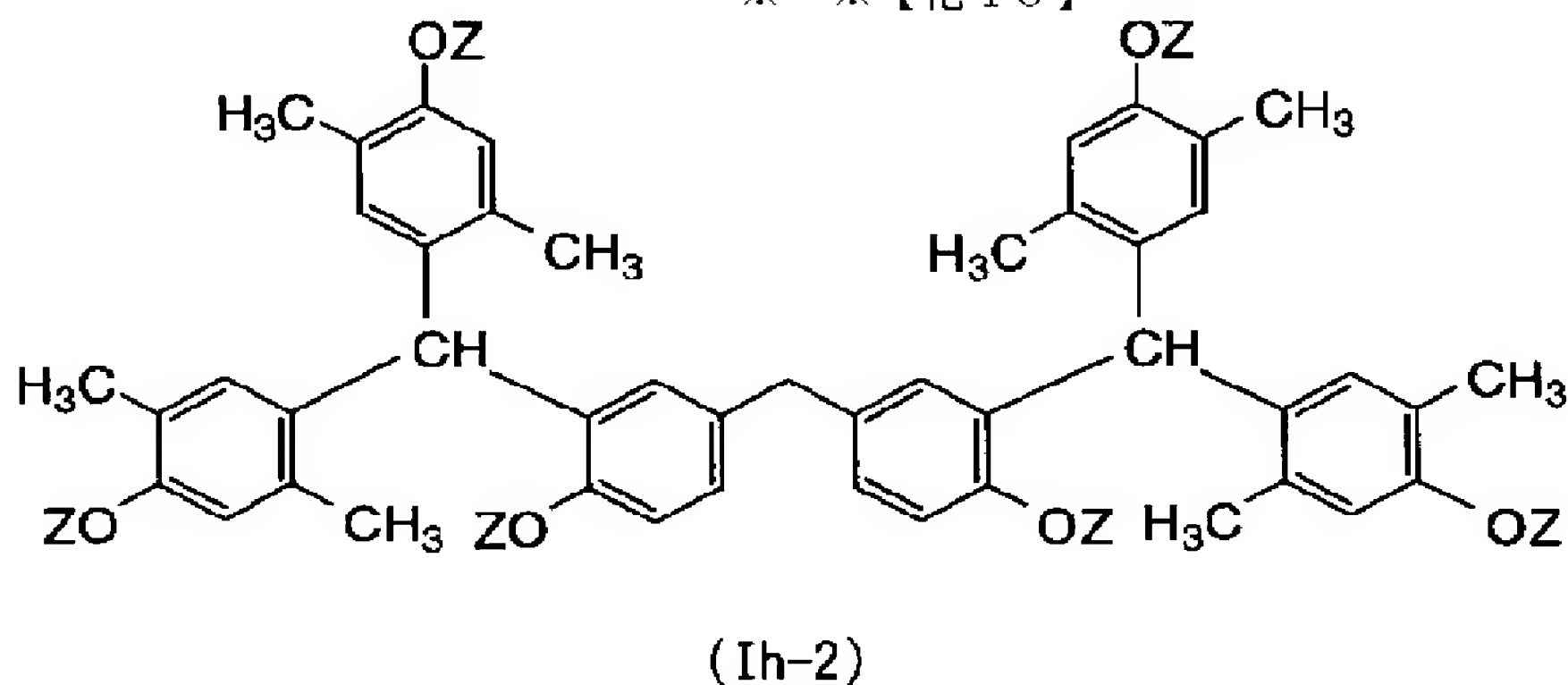
【0125】

【化45】



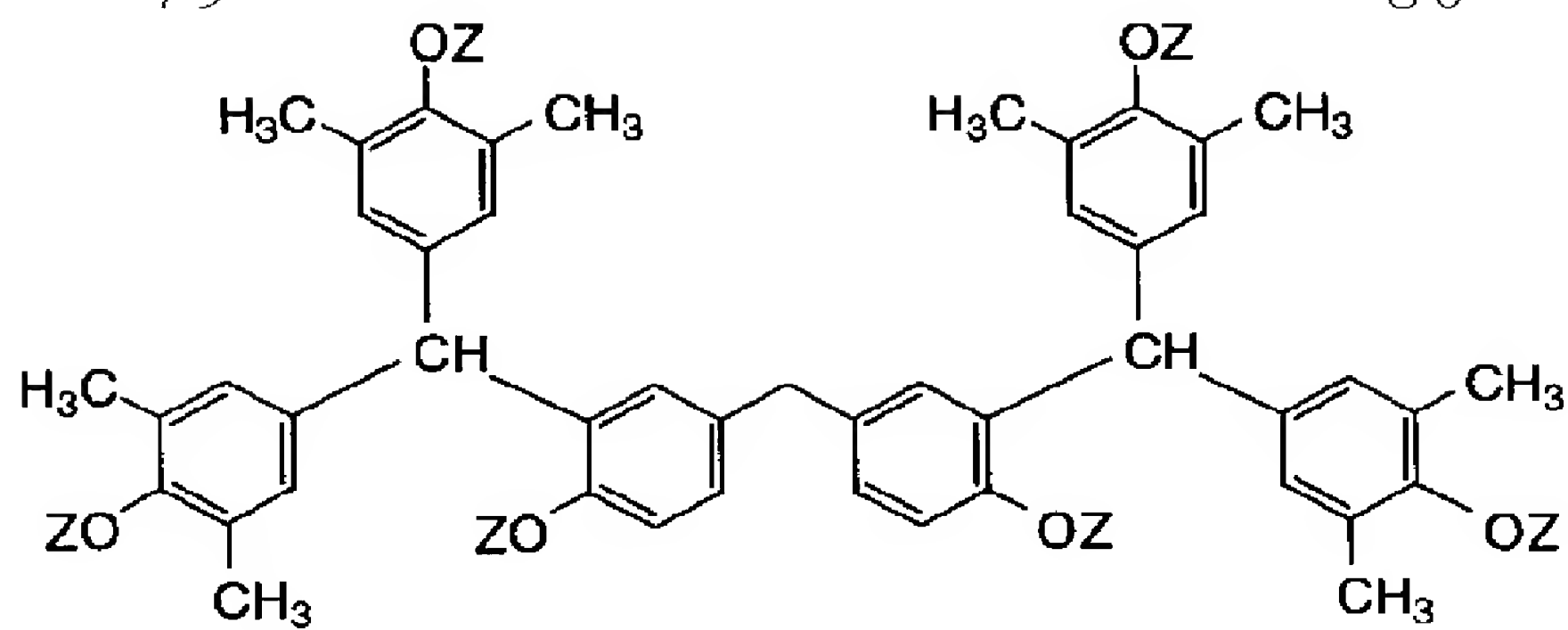
【0126】

※ ※【化46】



【0127】

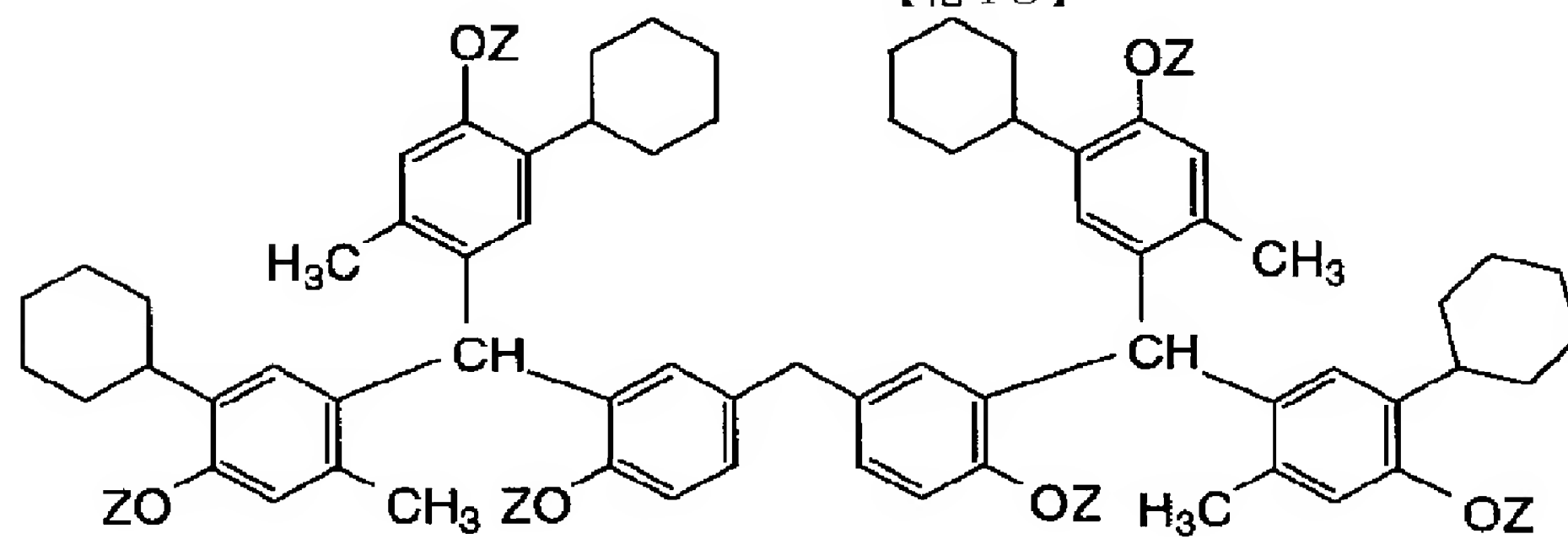
★ ★【化47】



(Ih-3)

\* \* 【化48】

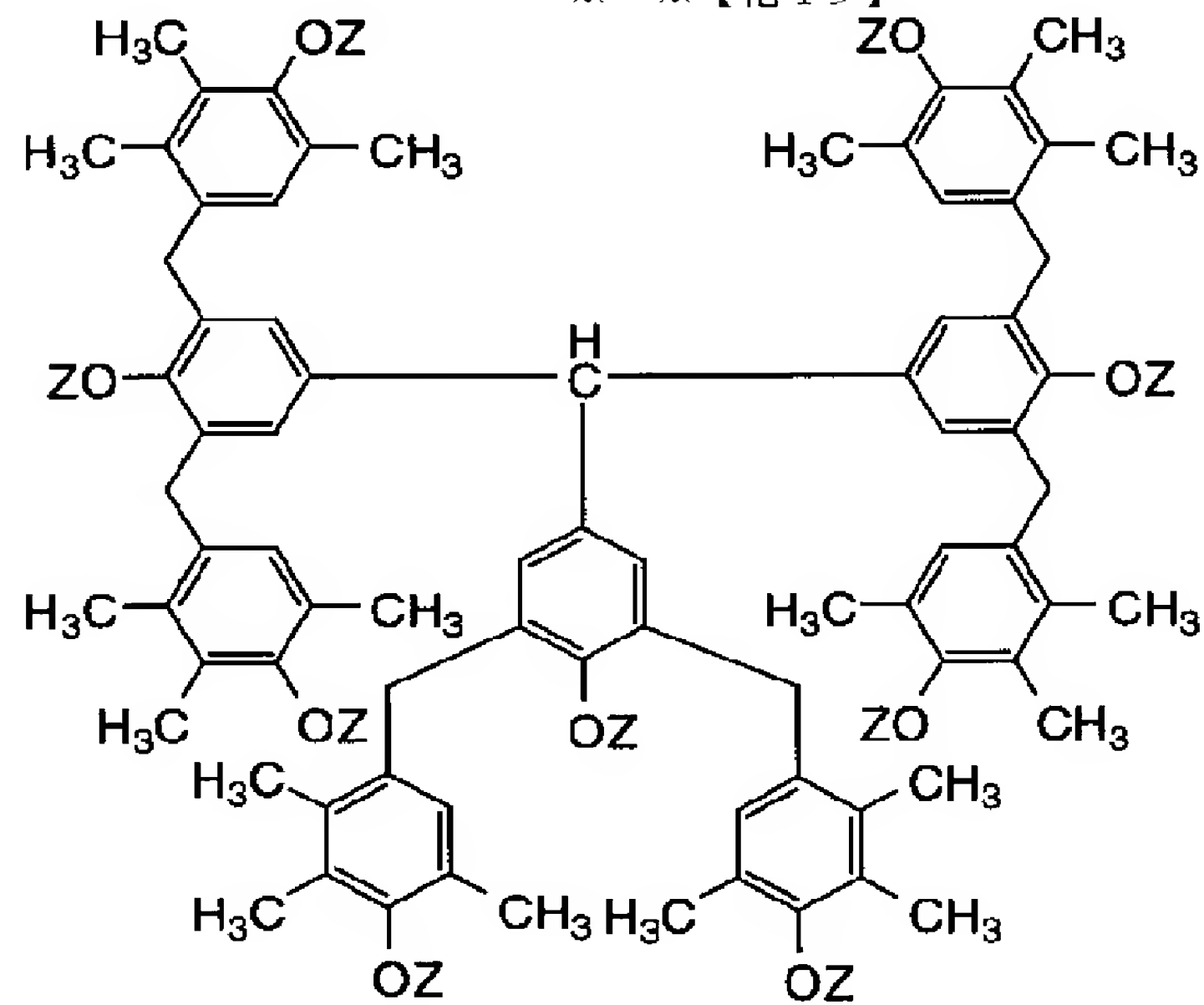
【0128】



(Ih-4)

\* \* 【化49】

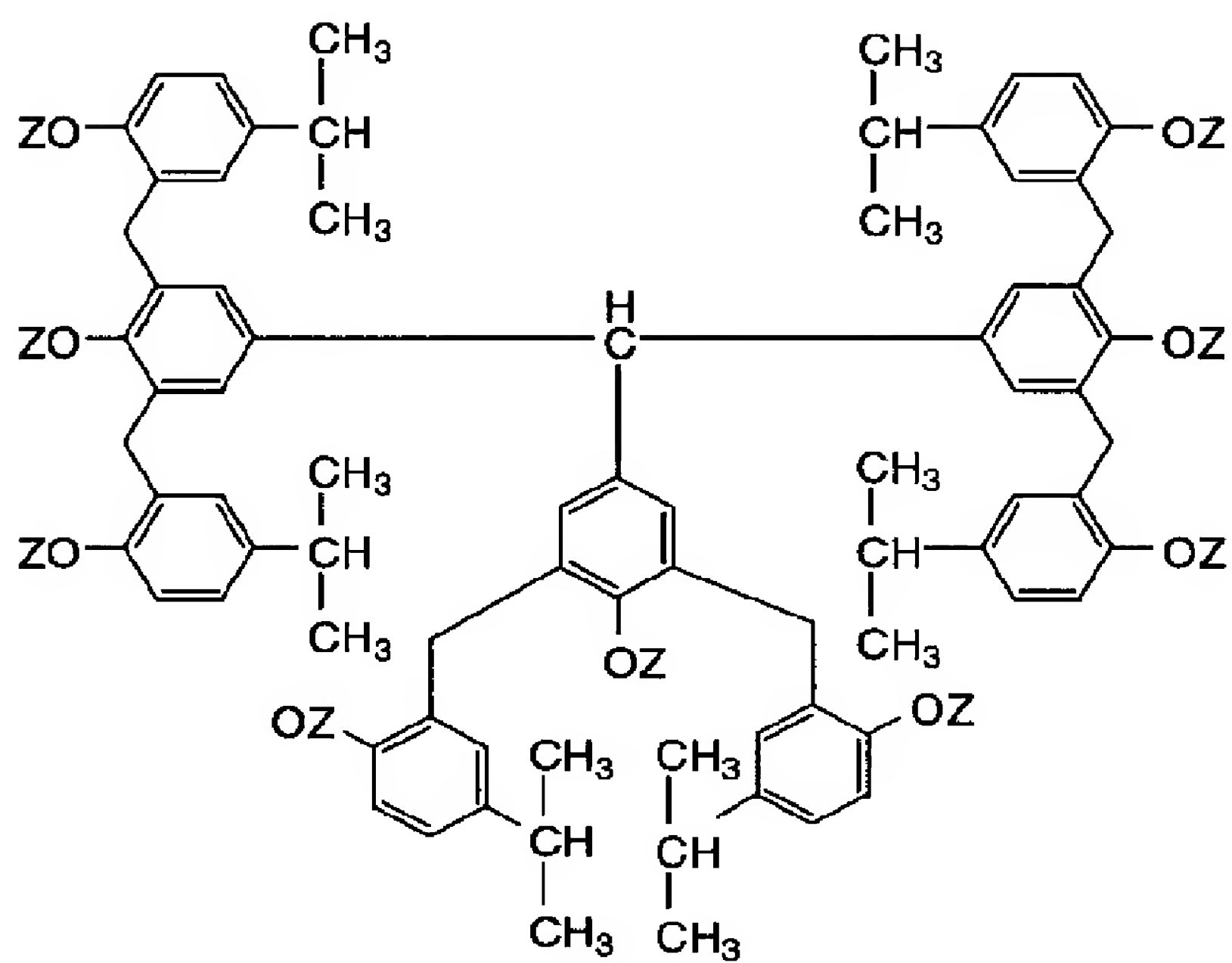
【0129】



(Ih-5)

★ ★ 【化50】

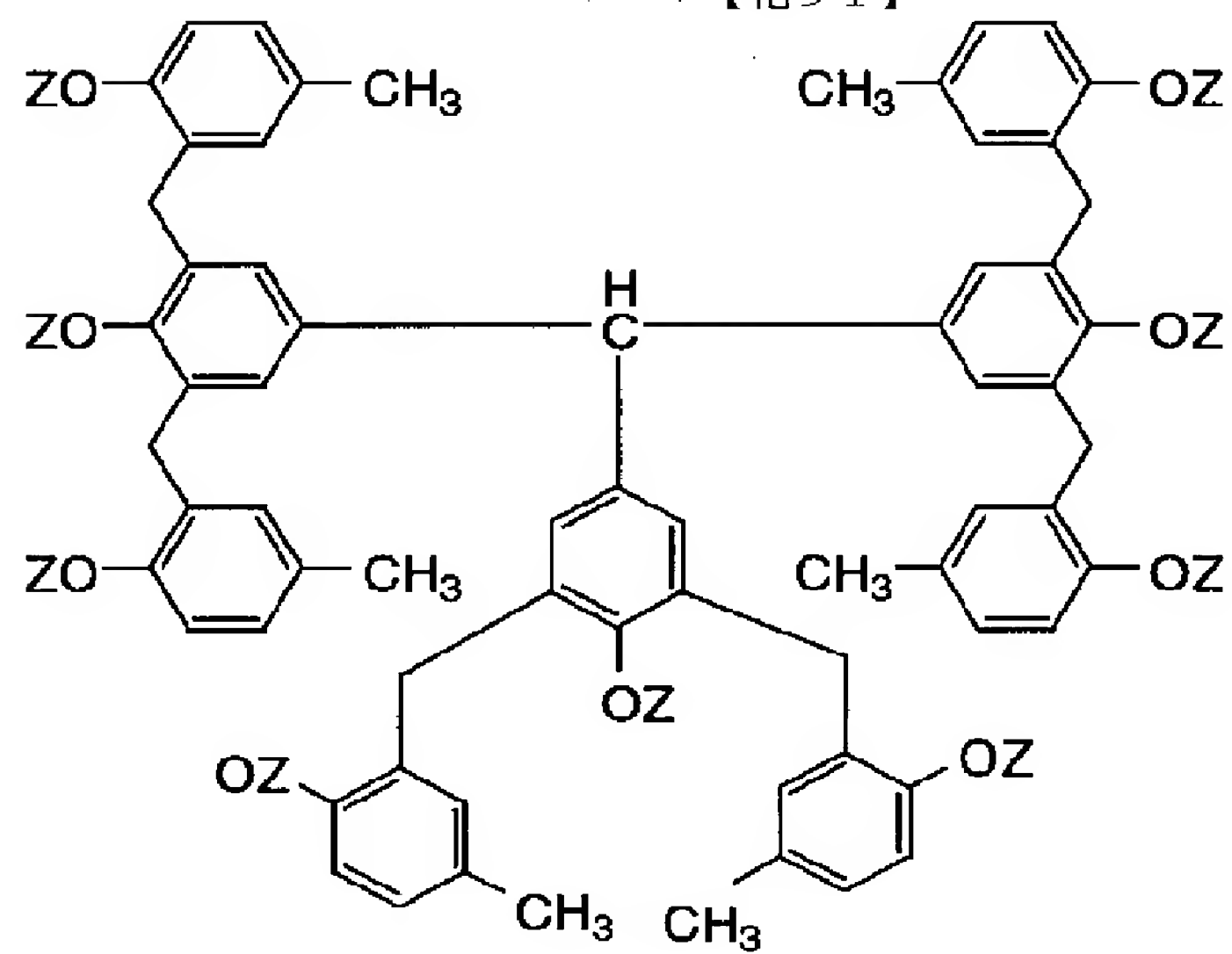
【0130】



(Ih-6)

【0131】

\* \* 【化51】



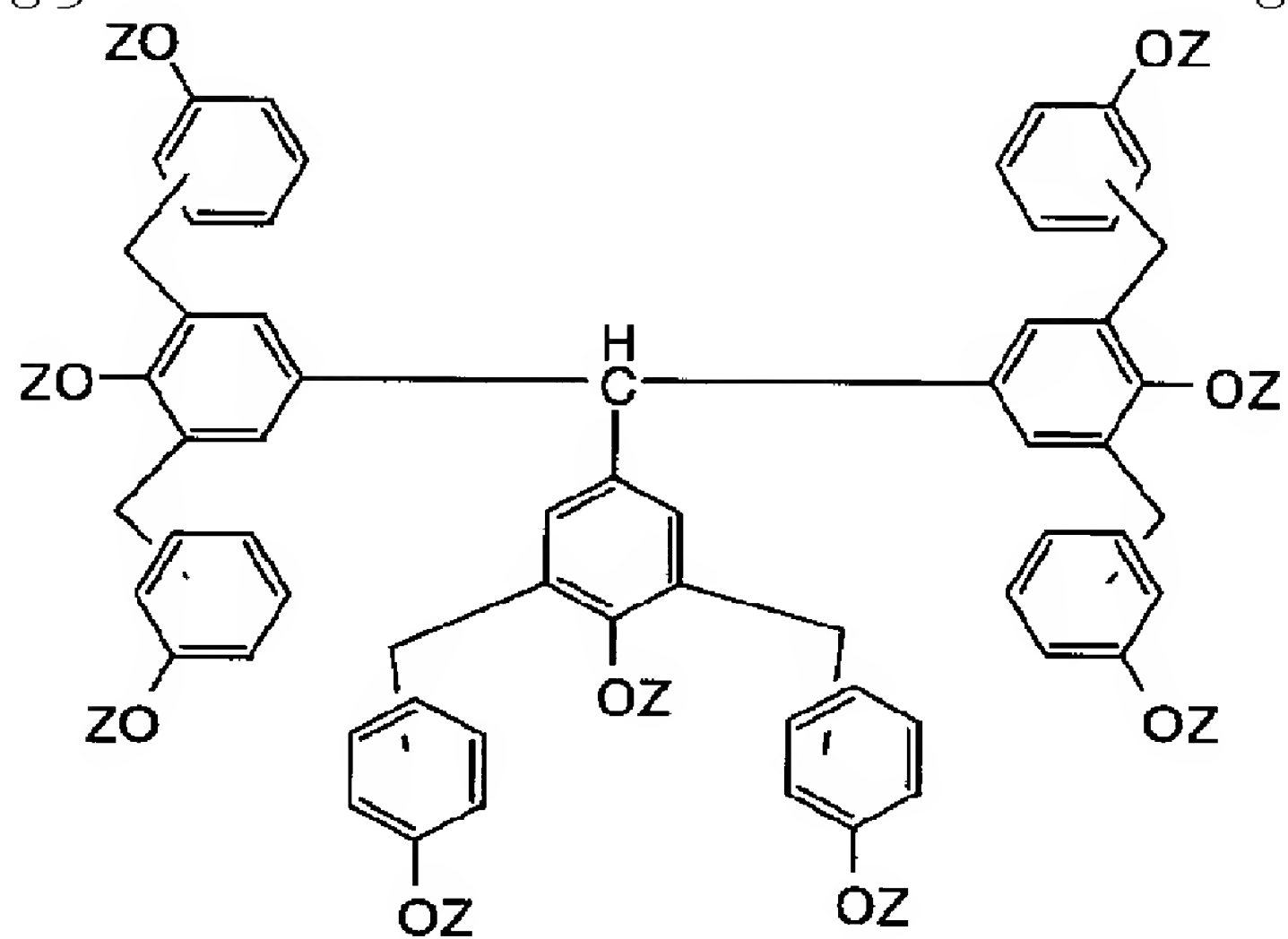
(Ih-7)

【0132】

※40※ 【化52】

83

84

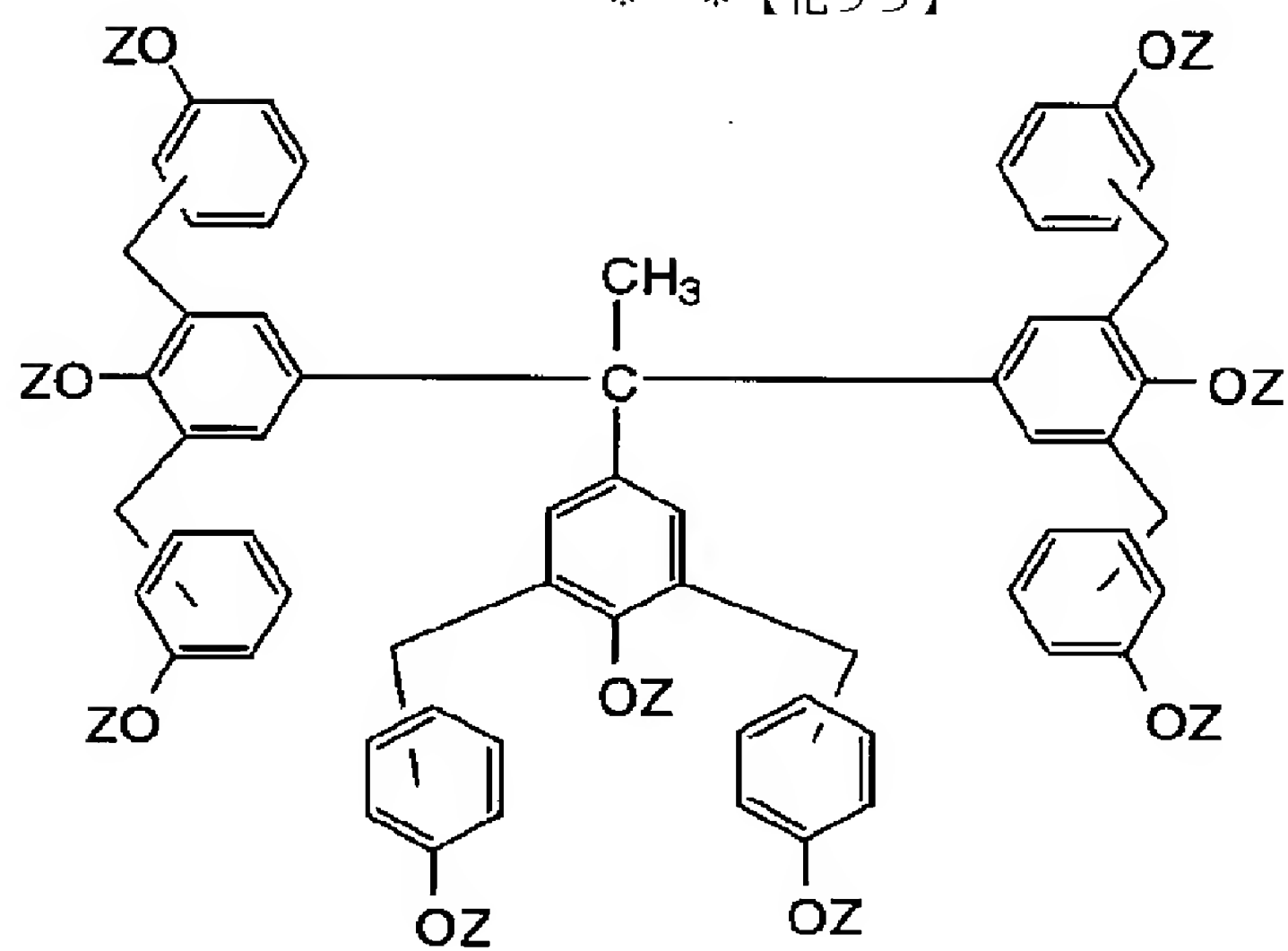


(-OZに対し、O,P-連結)

(Ih-8)

【0133】

\* \* 【化53】

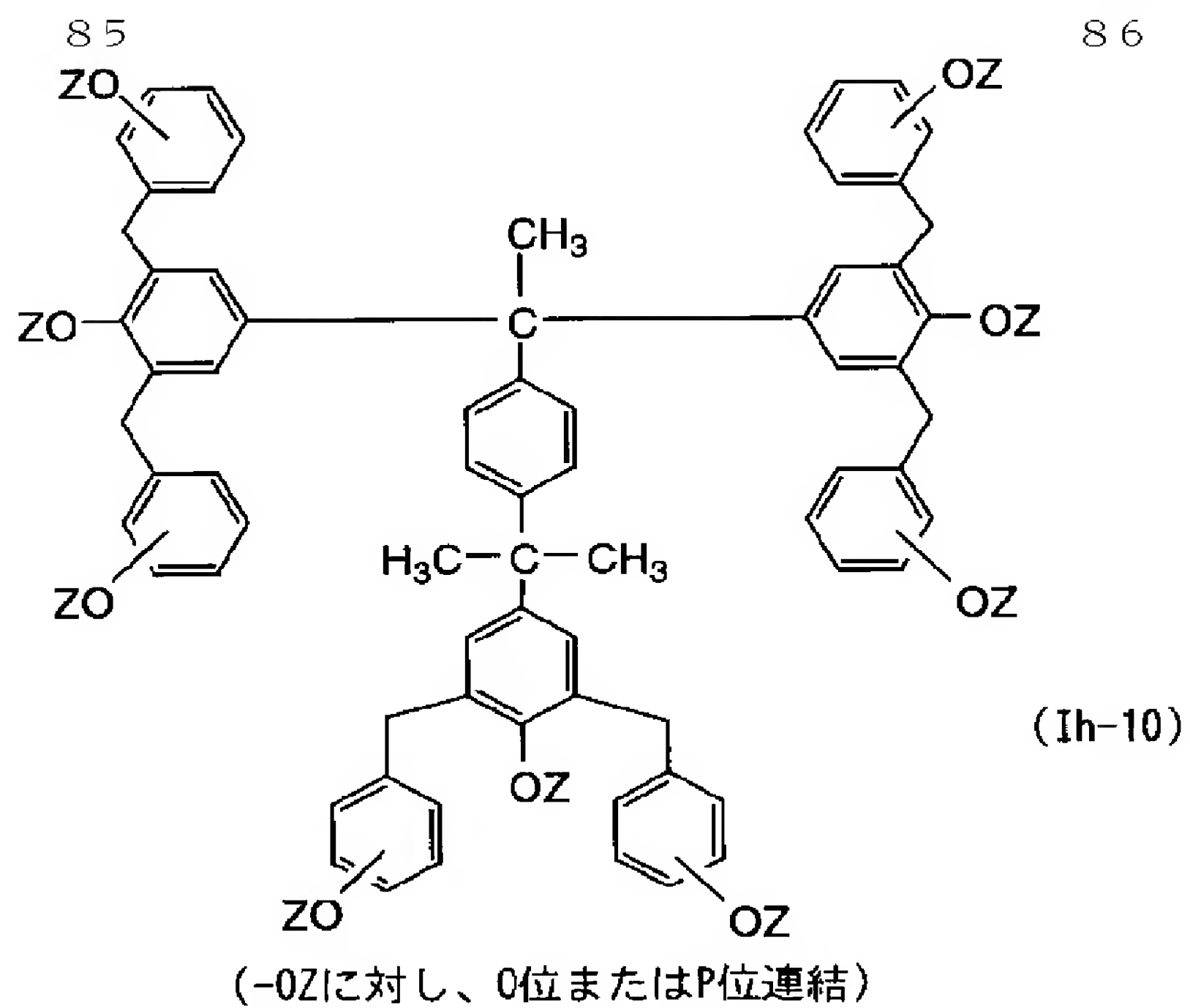


(-OZに対し、O,P-連結)

(Ih-9)

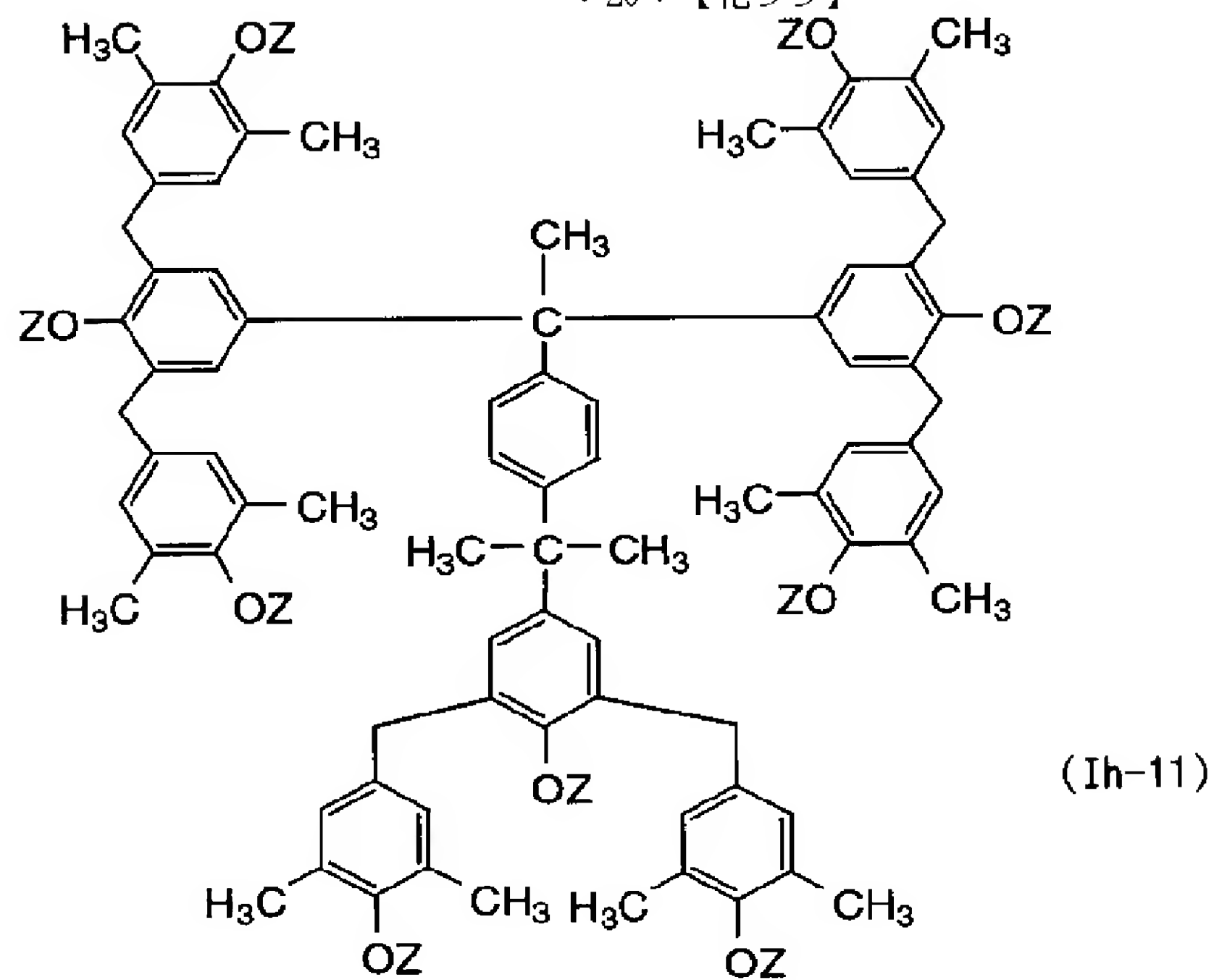
【0134】

\* \* 【化54】



【0135】

\* 20 \* 【化55】

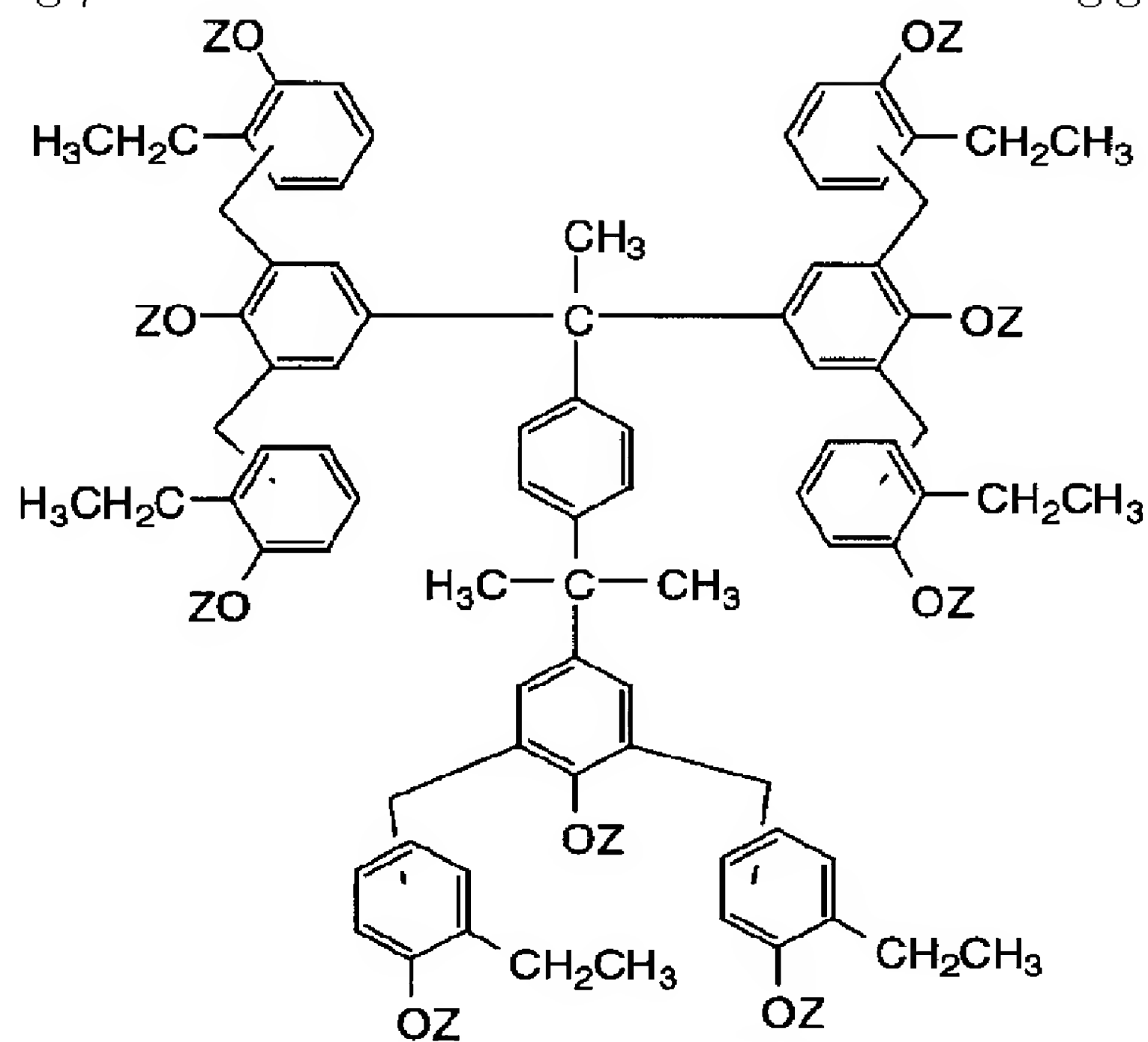


【0136】

※ ※ 【化56】

87

88

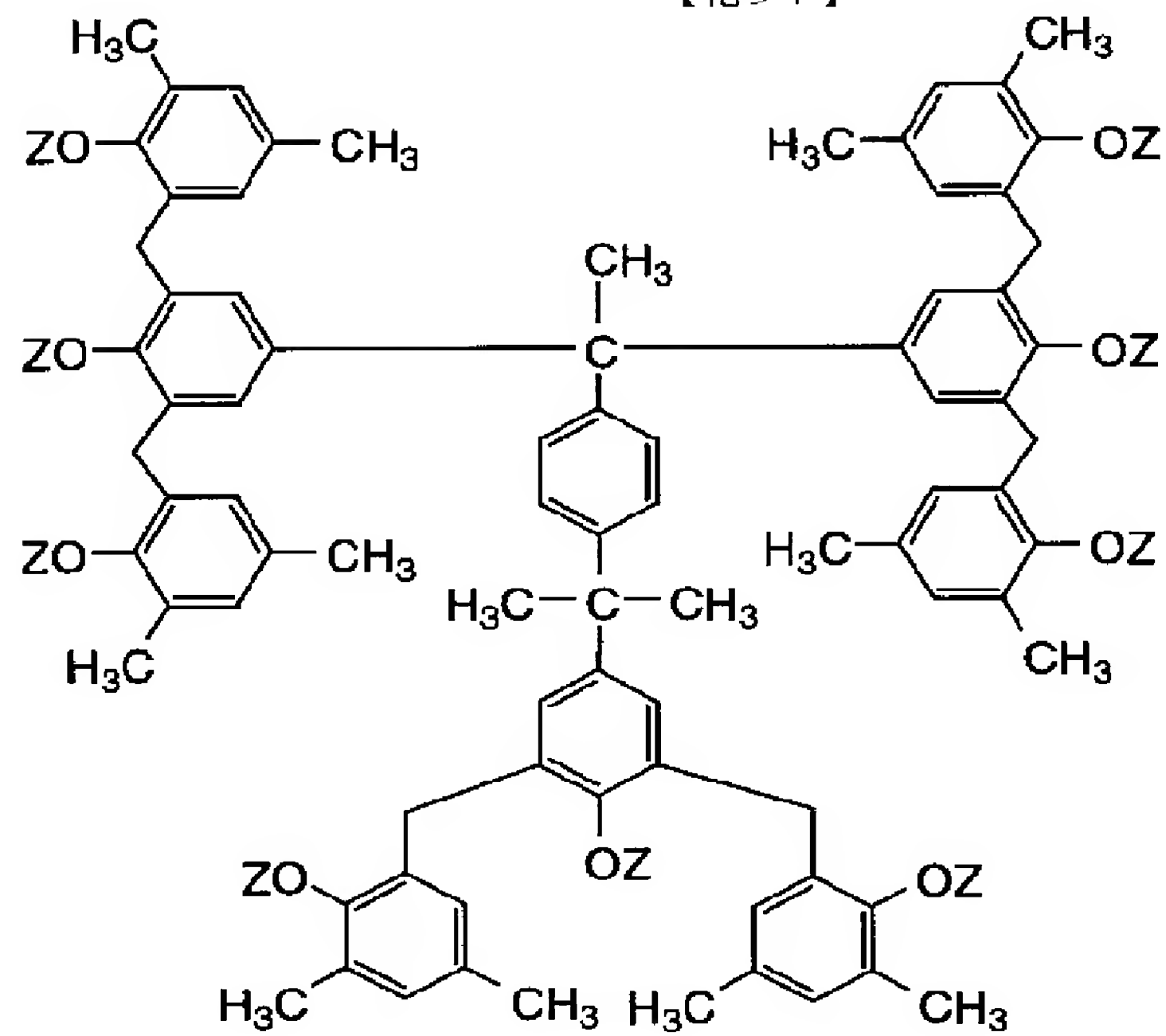


(-OZに対し、O,P位連結)

(Ih-12)

\* \* 【化57】

【0137】



(Ih-13)

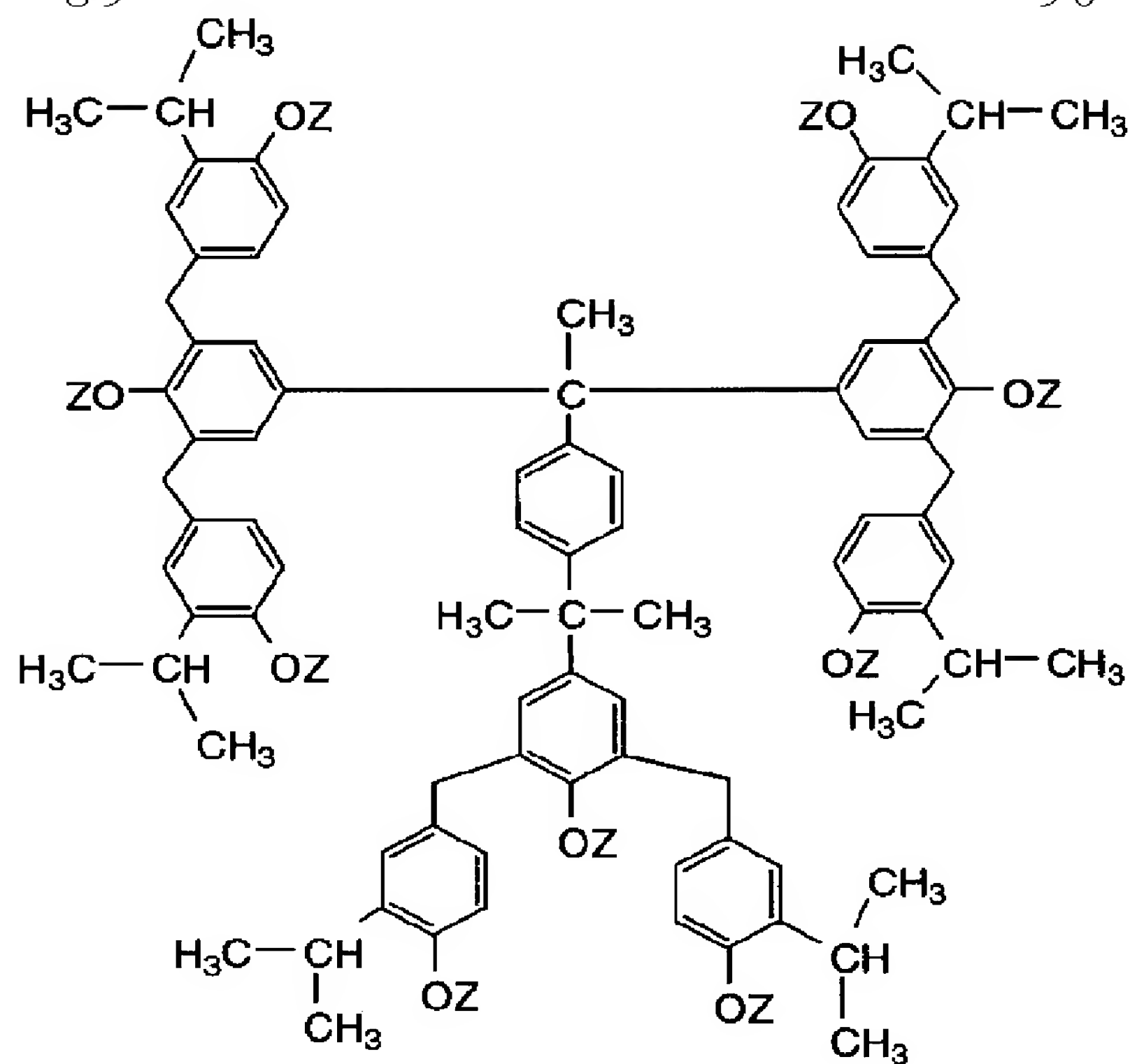
\* \* 【化58】

【0138】



89

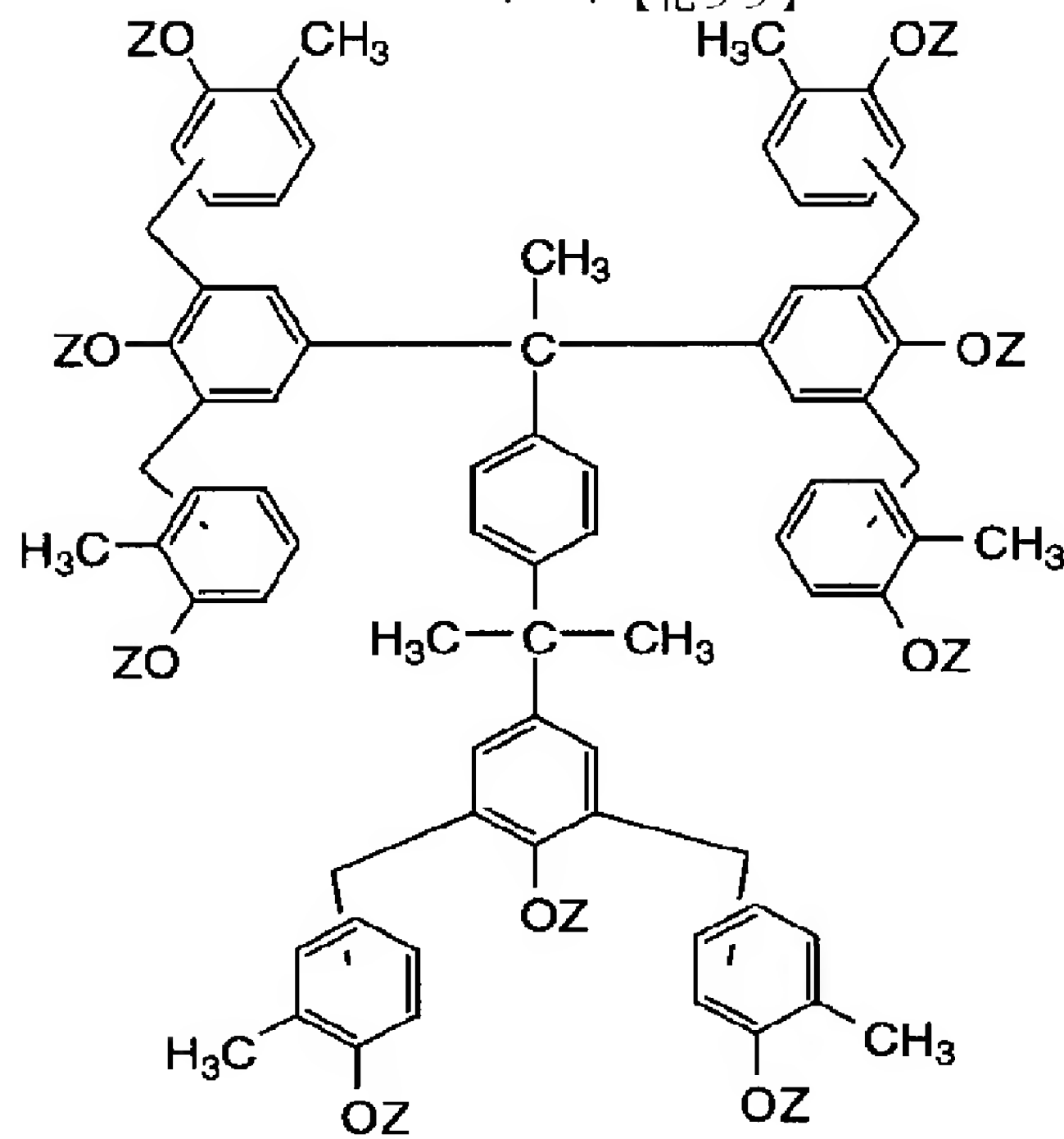
90



(Ih-14)

\* \* 【化59】

【0139】

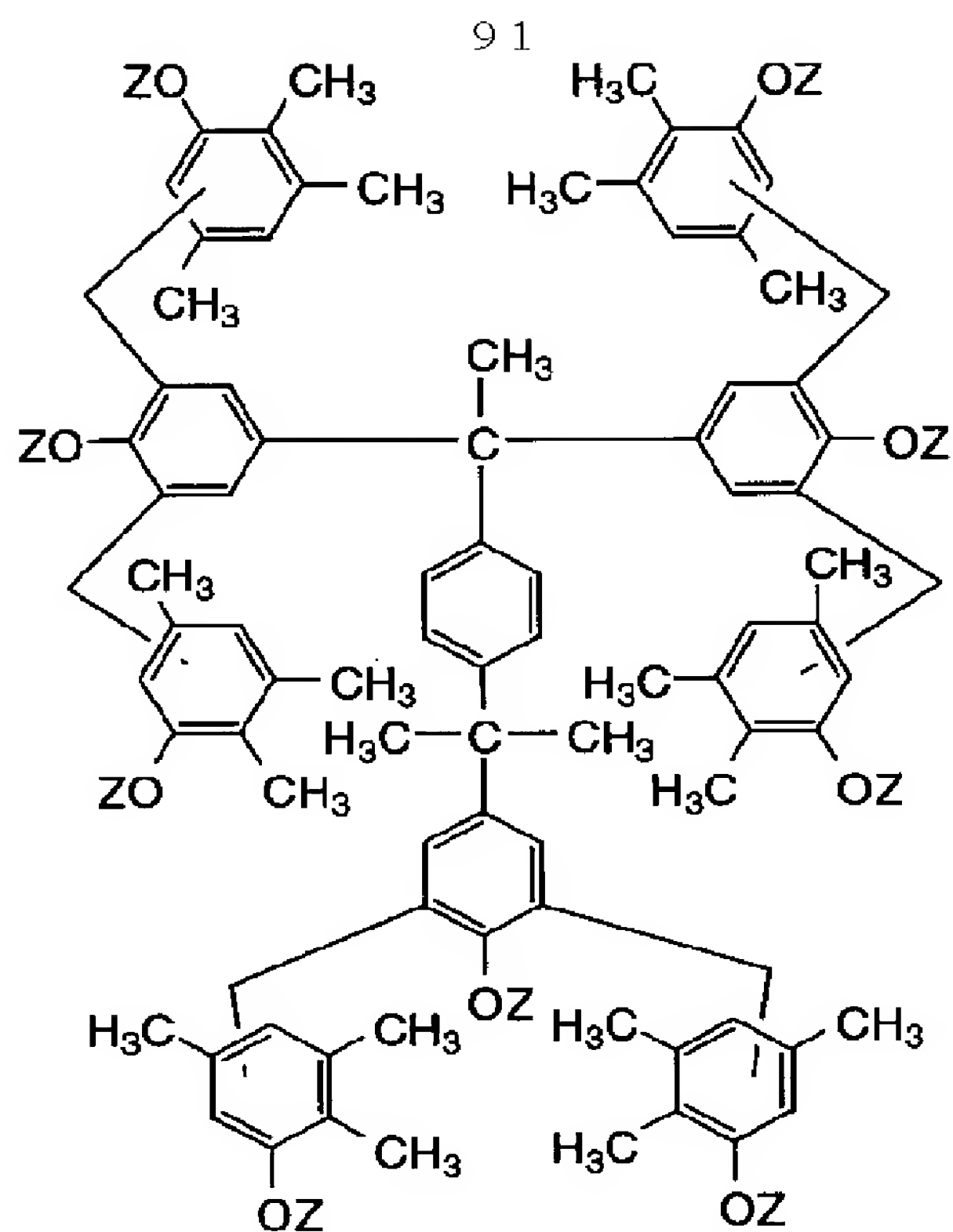


(-OZに対し、O,P-連結)

(Ih-15)

【0140】

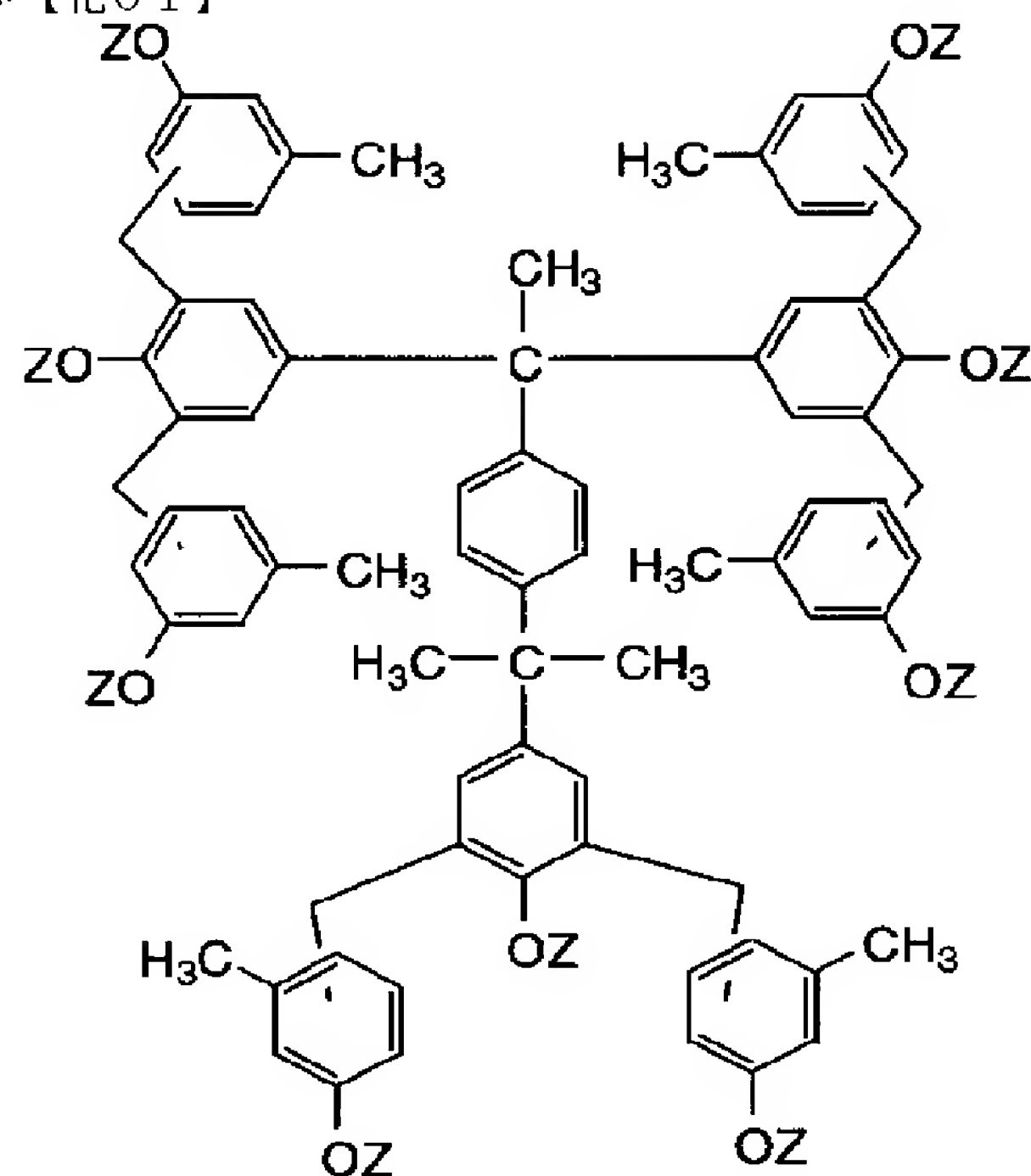
【化60】



(-OZに対し、0,P-連結)

(Ih-16)

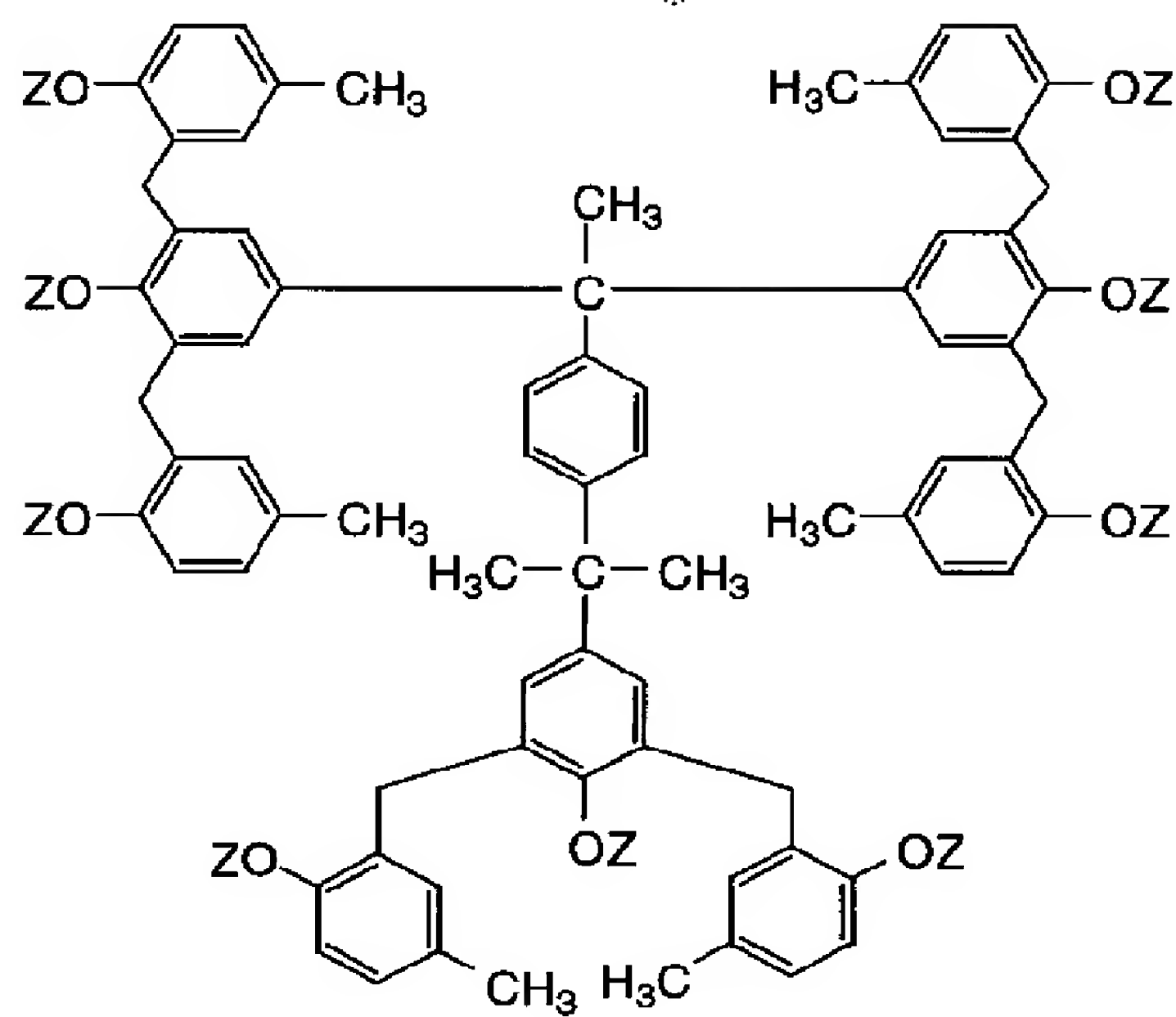
\*【化61】



(-OZに対し、0,P位連結)

(Ih-17)

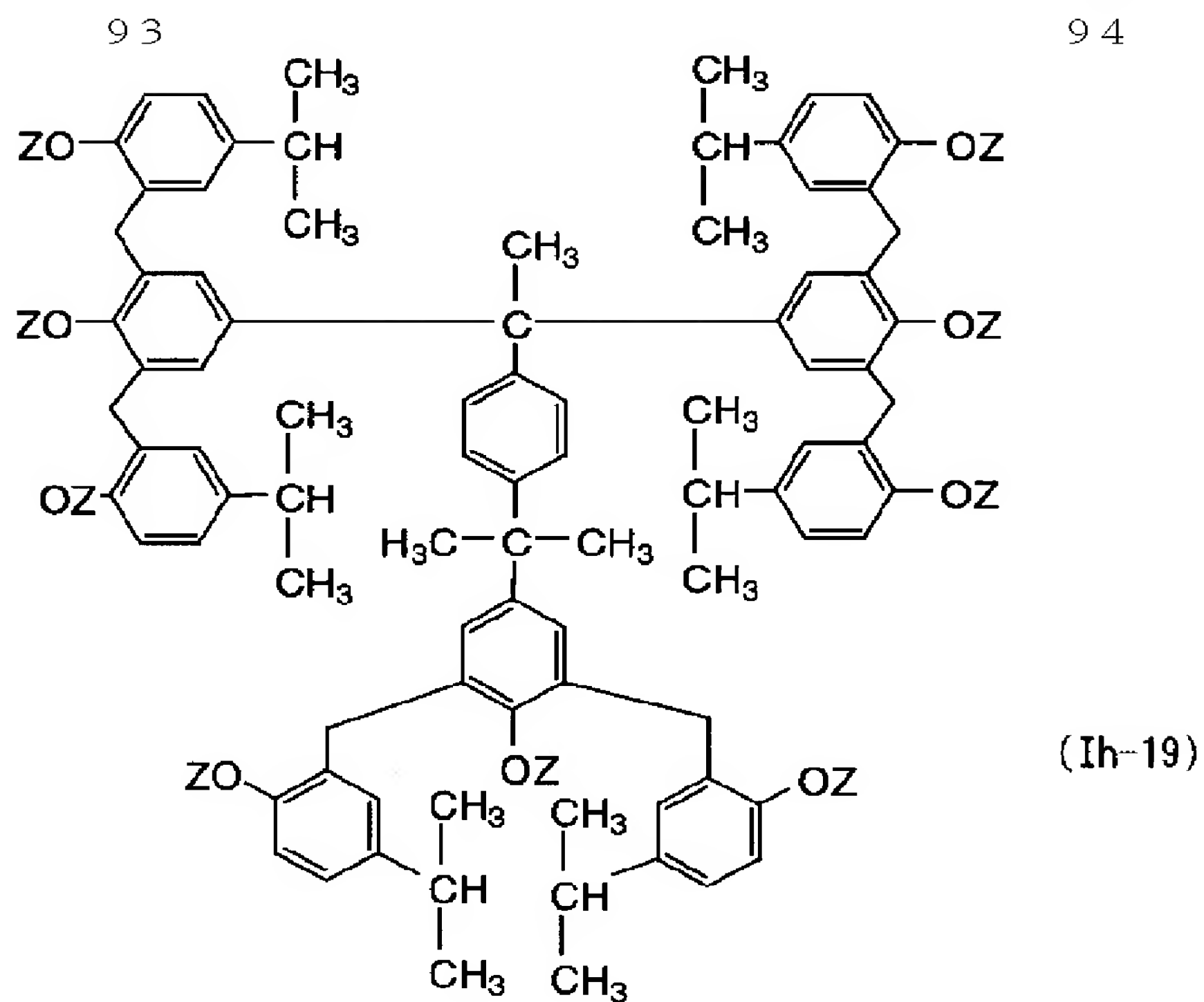
【0141】



(Ih-18)

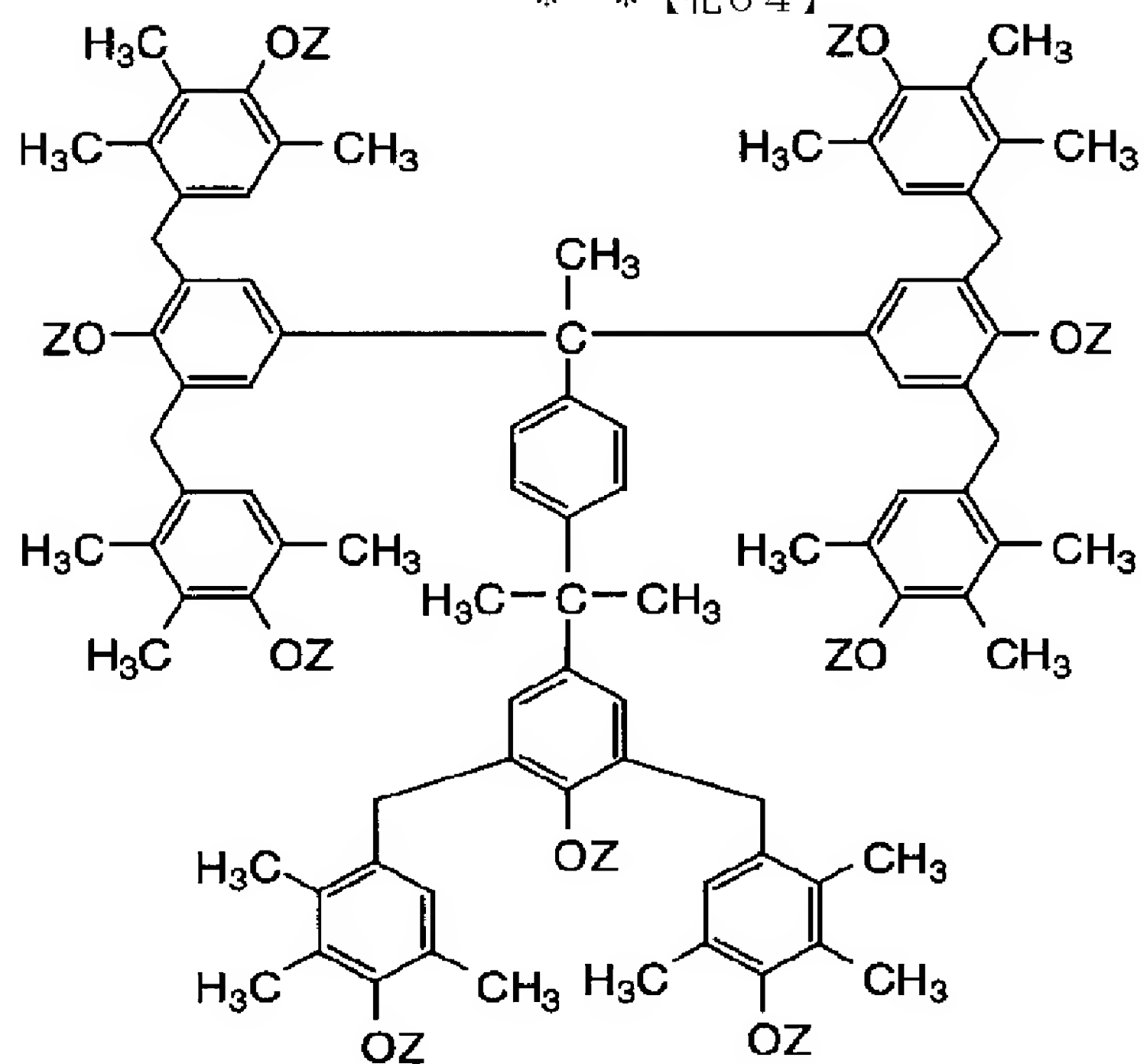
【0143】

※※【化63】



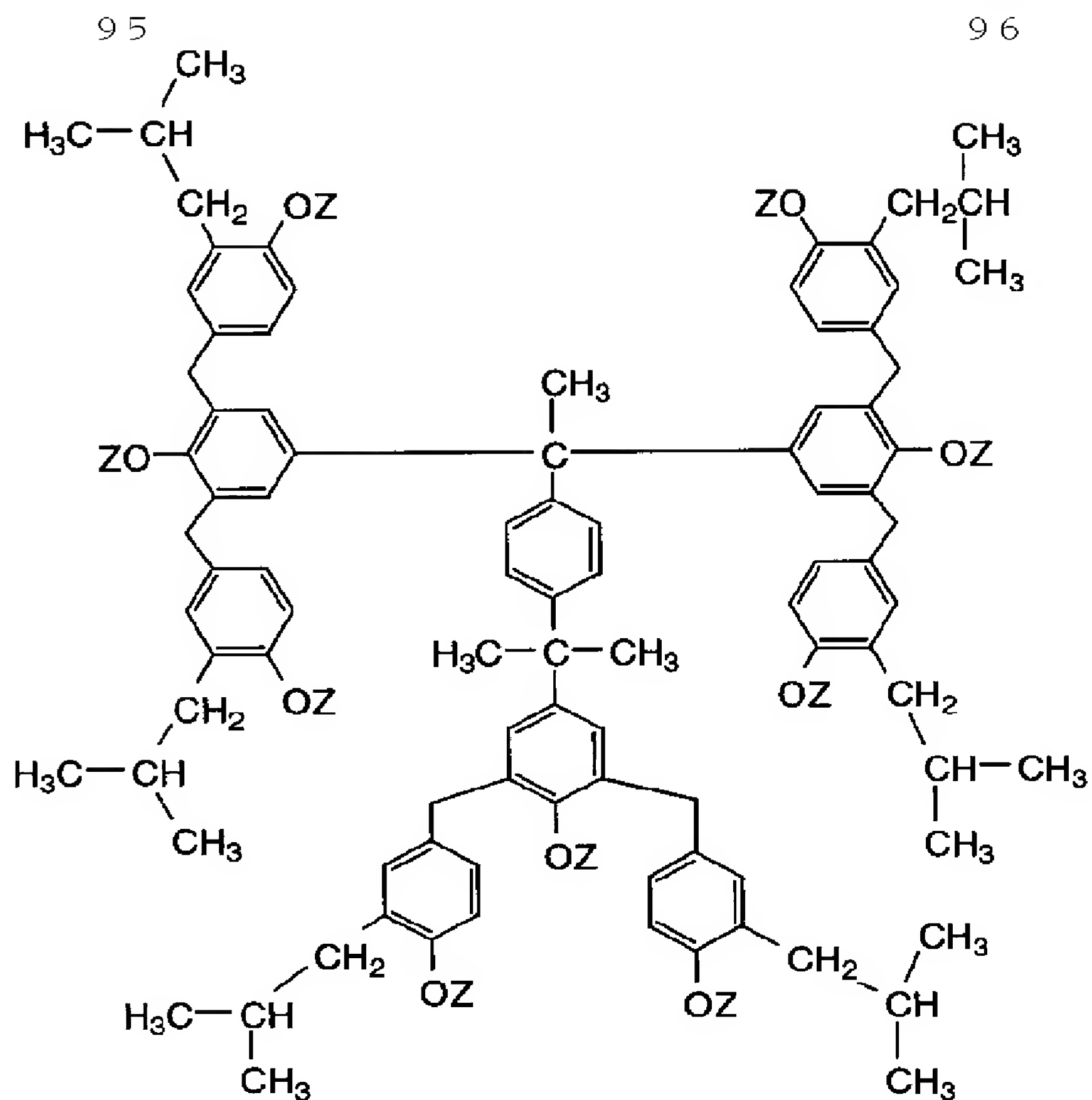
【0144】

\* \* 【化64】



【0145】

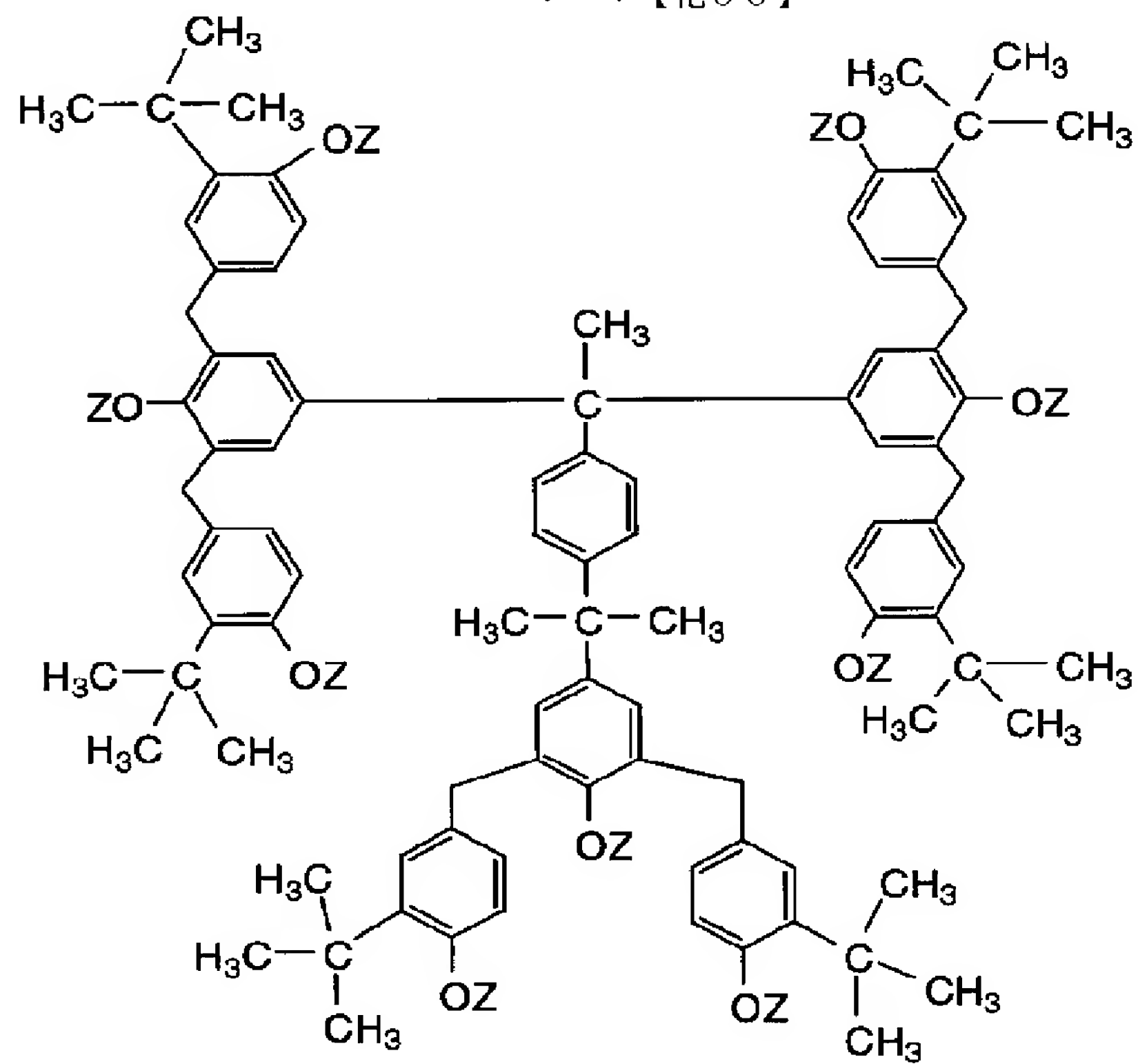
\* \* 【化65】



(Ih-21)

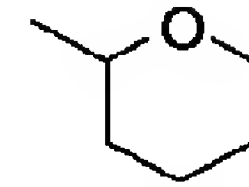
【0146】

\* \* 【化66】



(Ih-22)

【0147】上記例示化合物中のZは、水素原子又は、下記に示す構造を表す。



【0149】次に、本発明において使用される第2の低分子酸分解性溶解阻止化合物（(B3)、(B4)）について説明する。本発明において、(B3)の化合物は、酸により分解し得る基（酸分解性基ともいう）を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物であり、部分構造としてビフェニル構造あるいはトリフェニレン構造を有し、酸分解性基に含まれるベンゼン環以外のベンゼン環の総数が3個以上13個以下である低分子溶解阻止化合物である。また、(B4)の化合物は、酸により分解し得る基（酸分解性基ともいう）を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物であり、部分構造としてフルオレン構造を有する低分子溶解阻止化合物である。

【0150】(B3)化合物において、ビフェニル構造あるいはトリフェニレン構造は1分子中に1～3個含むことが好ましく、より好ましくは1又は2個である。ビフェニル構造を複数含む場合は、互いに単結合、アルキレン基あるいはアリーレン基で連結させることができる。また、上記ベンゼン環の総数としては、好ましくは3個～6個が好ましい。

(B4)化合物において、フルオレン構造は1分子中に1又は2個含むことが好ましく、より好ましくは1個である。フルオレン構造を複数含む場合は、互いに単結合、アルキレン基あるいはアリーレン基で連結させることができる。また、フルオレン構造2個を9位でスピロ環状に連結することもできる。

【0151】(B3)又は(B4)の化合物において、一分子中の酸分解性基の個数としては通常1～10個、好ましくは2～6個である。また、(B3)又は(B4)の溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物であることが好ましい。更に、(B3)又は(B4)の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは300～3,000、更に好ましくは500～2,500である。

【0152】酸分解性基としては、後で詳述する $-\text{A}^{0'}$ 、 $-\text{R}_{300}-\text{COOA}^{0'}$ 又は $-\text{Ar}-\text{OB}^{0'}$ を好ましく挙げるができる。本発明において、(B3)化合物としては好ましくは上記一般式(Ih-1)～(Ih-7)で表される化合物が挙げられ、(B4)化合物としては好ましくは上記一般式(Ih-8)～(Ih-10)で表される化合物が挙げられる。

\* 【0148】  
\* 【化67】

※【0153】式(Ih-1)～(Ih-10)において、酸により分解し得る基（水素原子以外のZ'）としては、 $-\text{A}^{0'}$ 、 $-\text{R}_{300}-\text{COOA}^{0'}$ 又は $-\text{Ar}-\text{OB}^{0'}$ で示される基が挙げられる。ここで、 $\text{A}^{0'}$ は、 $-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{302})(\text{R}_{303})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{301})(\text{R}_{302})(\text{R}_{303})$ 又は $-\text{C}(\text{R}_{304})(\text{R}_{305})-\text{OR}_{306}$ を表す。 $\text{B}^{0'}$ は、 $-\text{A}^{0'}$ 又は $-\text{COOA}^{0'}$ を表す。 $\text{R}_{300}$ は、単結合、置換基を有していてもよい、2価の脂肪族もしくは芳香族基を表す。 $\text{Ar}$ は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表す。 $\text{R}_{301}$ 、 $\text{R}_{302}$ 、 $\text{R}_{303}$ 、 $\text{R}_{304}$ 、 $\text{R}_{305}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖及び分岐アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 $\text{R}_{306}$ は、アルキル基又はアリール基を表す。 $\text{R}_{301} \sim \text{R}_{303}$ のうち任意の2つ、あるいは $\text{R}_{304} \sim \text{R}_{306}$ のうち任意の2つが結合して環を形成していてもよい。

【0154】ここで、直鎖及び分岐アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましく、環状アルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3～10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2～4個のものが好ましい。

【0155】アラルキル基としてはベンジル基、 $\alpha$ -フェネチル基、 $\beta$ -フェネチル基が好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6～14個のものが好ましい。 $\text{R}_{300}$ の2価の脂肪族もしくは芳香族基としては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、p-フェニレン、m-フェニレン、o-フェニレン、1,8-ナフチレン、2,6-ナフチレン、9,10-アンスレンが挙げられる。

【0156】 $\text{Ar}$ の2価の芳香族基としては、上記 $\text{R}_{300}$ のものと同様のものを表す。 $\text{R}_{301} \sim \text{R}_{303}$ のうち任意の2つ、あるいは $\text{R}_{304} \sim \text{R}_{306}$ のうち任意の2つが結合して形成する環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環などが、あるいはテトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環などが挙げられる。

【0157】また、これらの基の更なる置換基としては水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブ

トキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フエネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイル

オキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。  
 【0158】 $-COOA^0$ 、 $-R_{300}-COOA^0$ 又は $-Ar-OB^0$ で示される基として好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級アルキルエーテル基、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0159】式(Ih-1)～(Ih-10)において、 $R_{101}' \sim R_{213}'$ 、 $R_{310} \sim R_{355}$ における直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数1～10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2～4個のものが好ましい。 $R_{131}'$ と $R_{132}'$ とが互いに結合して形成する環としては、5～6員環が挙げられ、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

【0160】式(Ih-1)～(Ih-7)において、同一分子中の複数の $Z'$ は、同一でも異なってもよく、 $Z'$ は水素原子、 $-A^0$ 、 $-R_{300}-COOA^0$ 又は $-Ar-OB^0$ を表すが、式(Ih-1)～(Ih-4)では、同一分子中の $Z'$ の90モル%以上、好ましくは95モル%以上は、式(Ih-5)～(Ih-7)では、同一分子中の $Z'$ の50モル%以上、好ましくは60モル%以上は、 $-A^0$ 、 $-R_{300}-COOA^0$ 又は $-Ar-OB^0$ を表す。

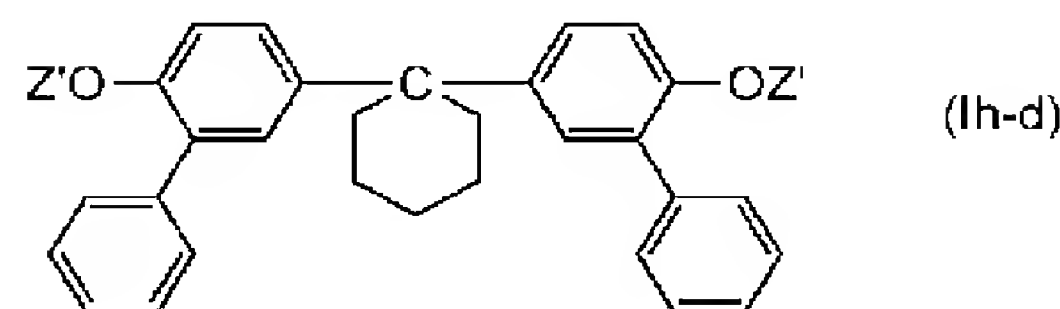
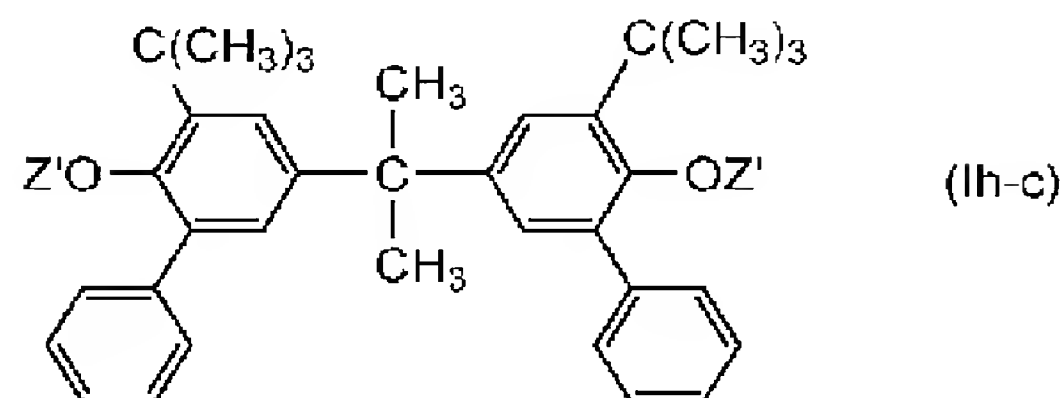
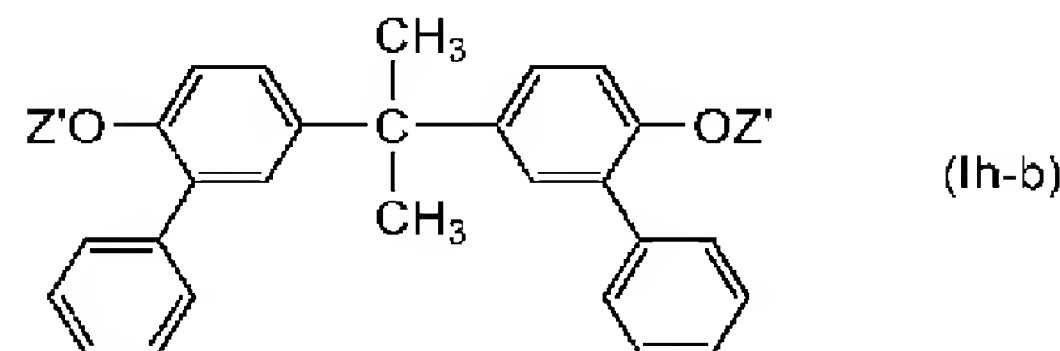
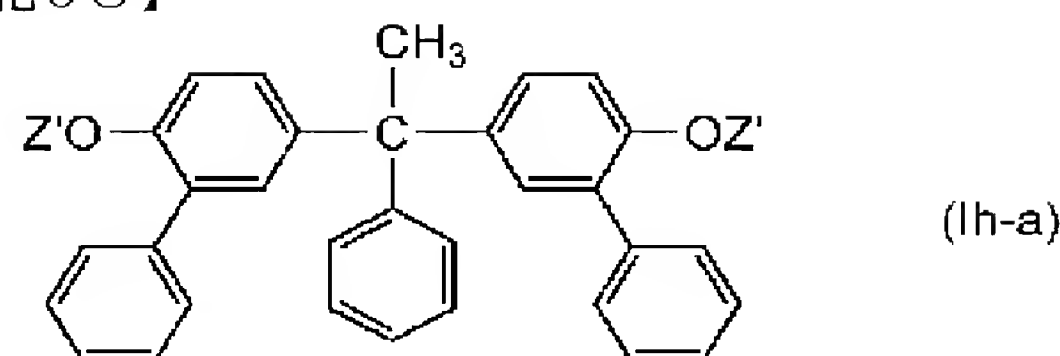
【0161】式(Ih-8)～(Ih-10)において、同一分子中の複数の $Z'$ は、同一でも異なってもよく、 $Z'$ は水素原子、 $-A^0$ 、 $-R_{300}-COOA^0$ 又は $-Ar-OB^0$ を表すが、同一分子中の $Z'$ の90モル%以上、好ましくは95モル%以上は、 $-A^0$ 、 $-R_{300}-COOA^0$ 又は $-Ar-OB^0$ を表す。

【0162】本発明において、一般式(Ih-1)～(Ih-10)で表される化合物の具体例を以下に示

す。

【0163】

【化68】



【0164】

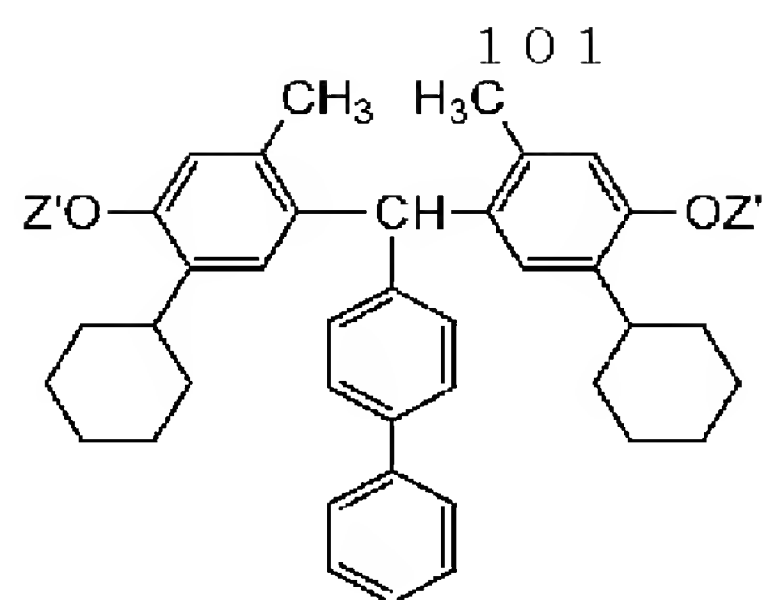
【化69】

30

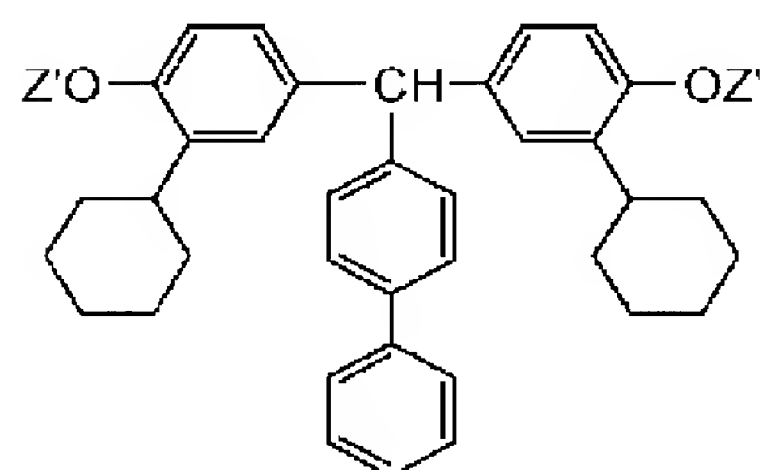
40

50

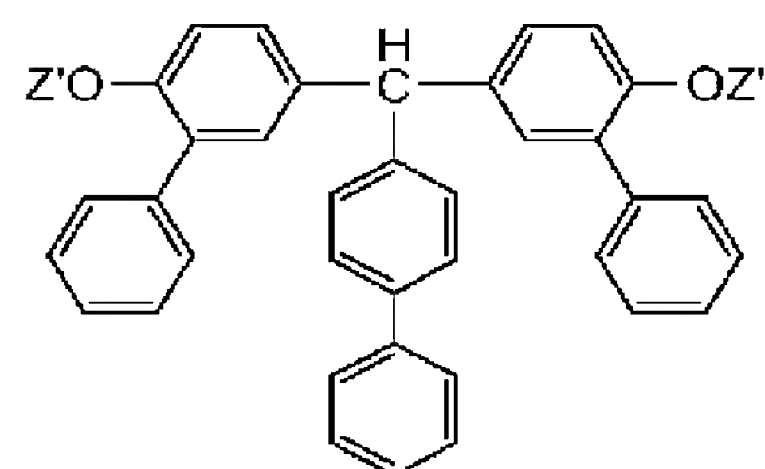




(lh-e)



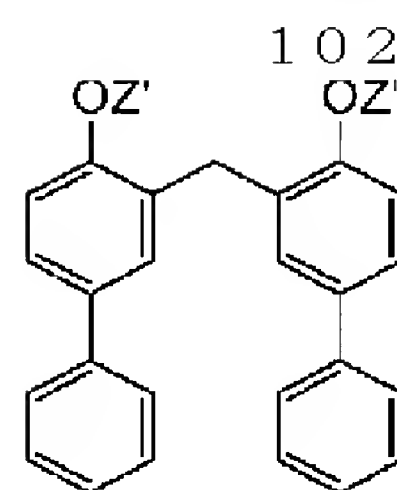
(lh-f)



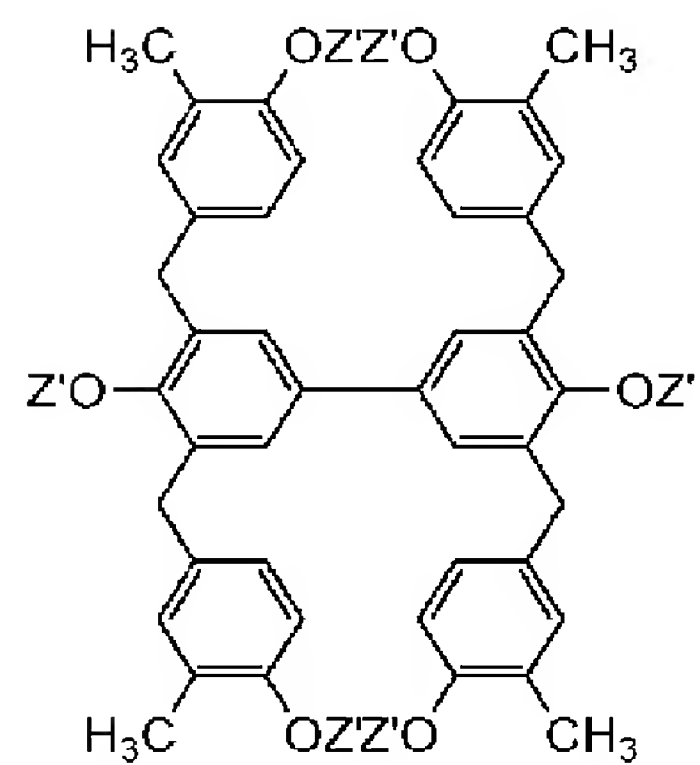
(lh-g)

【0165】

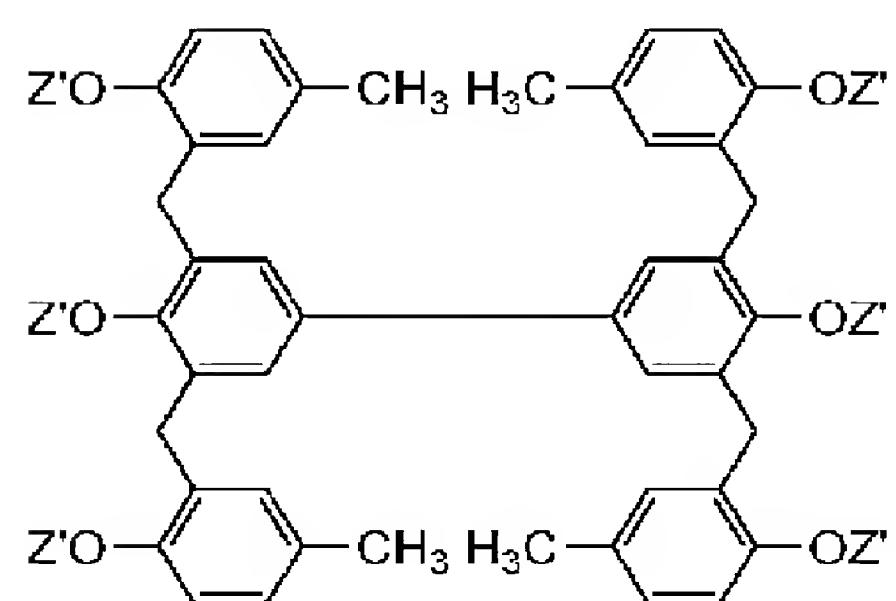
【化70】



(lh-i)



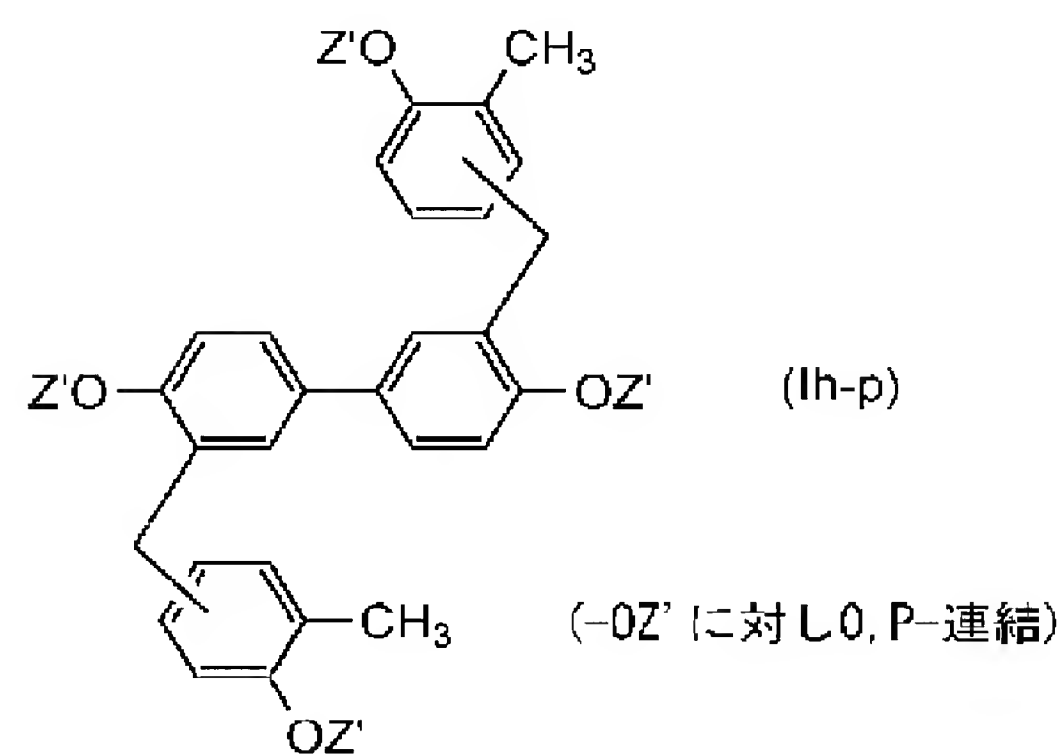
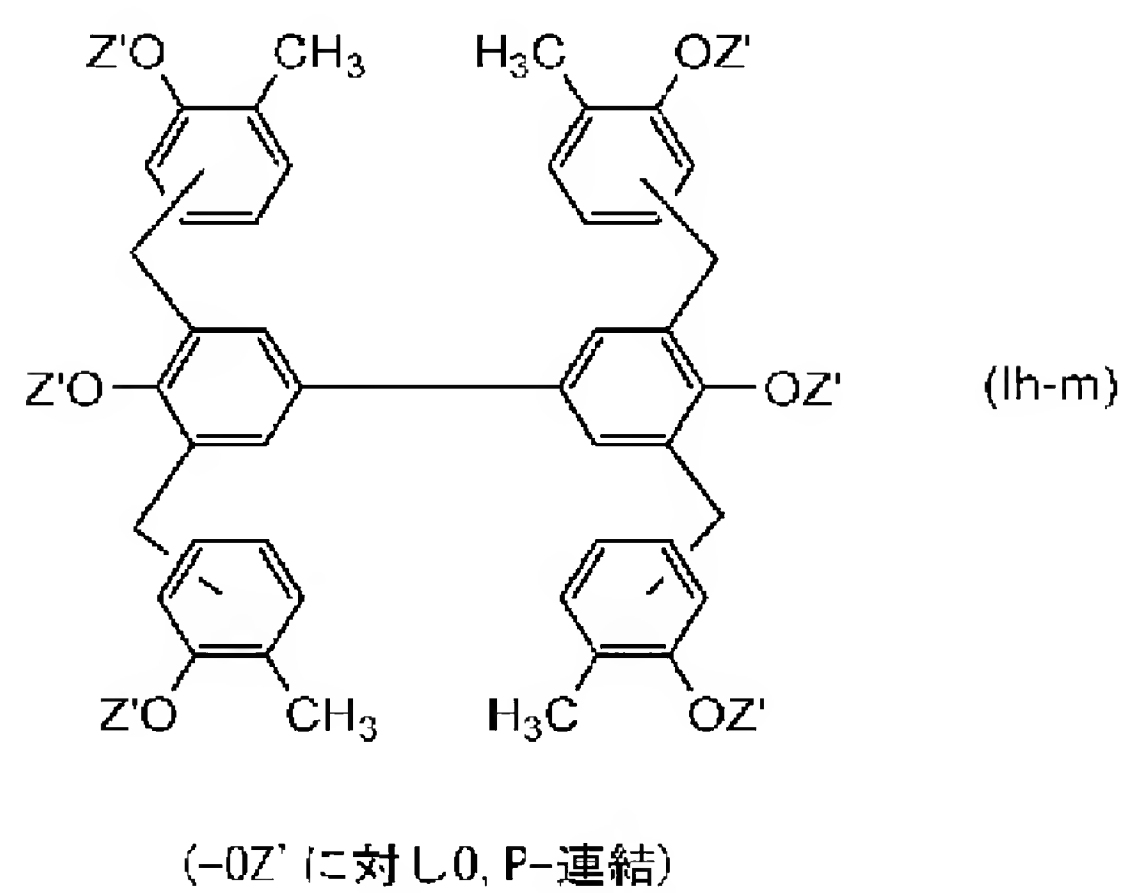
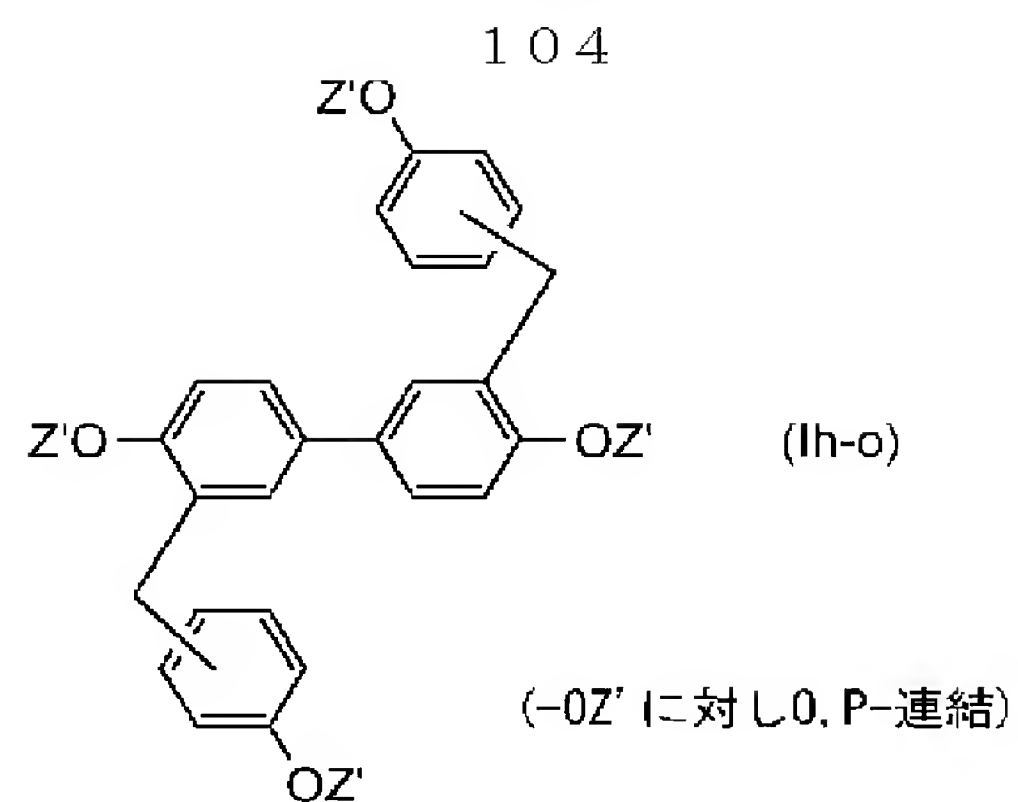
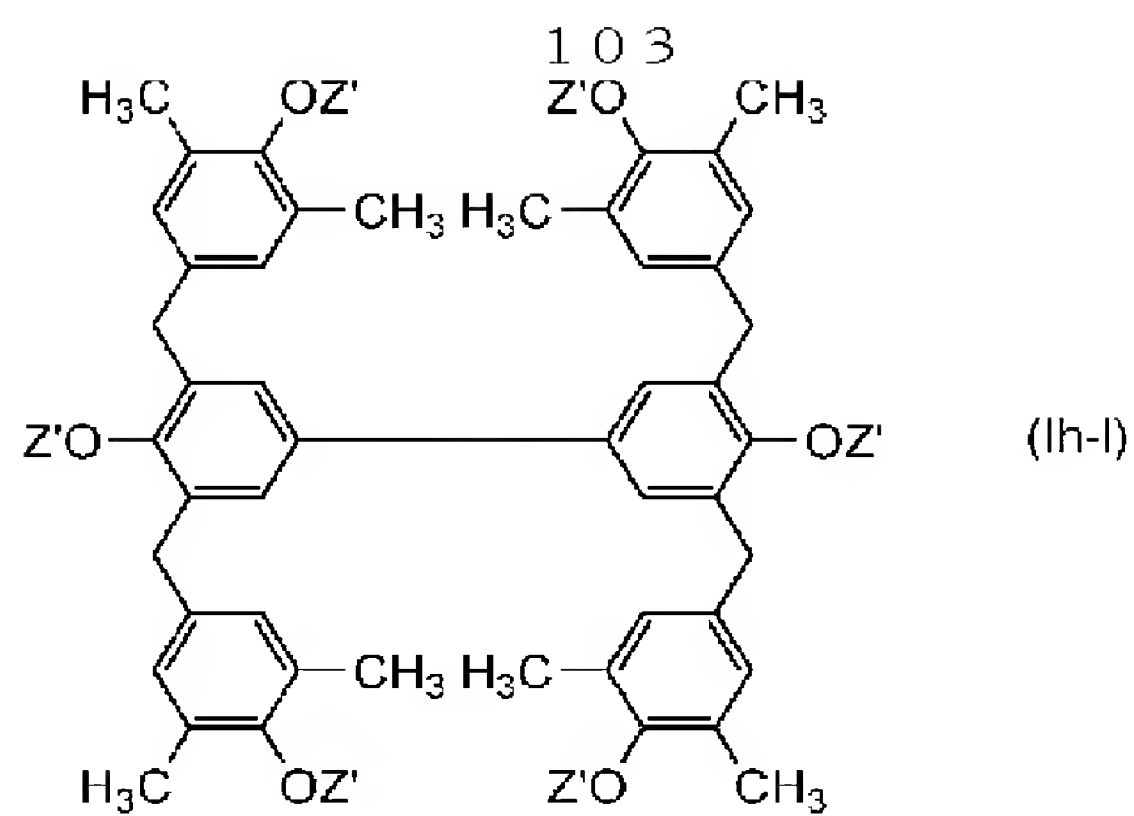
(lh-j)



(lh-k)

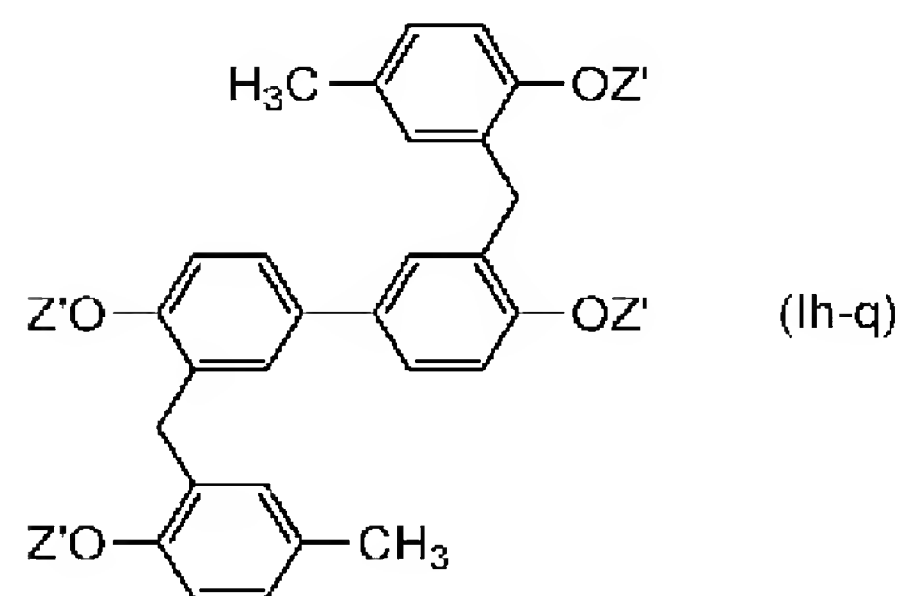
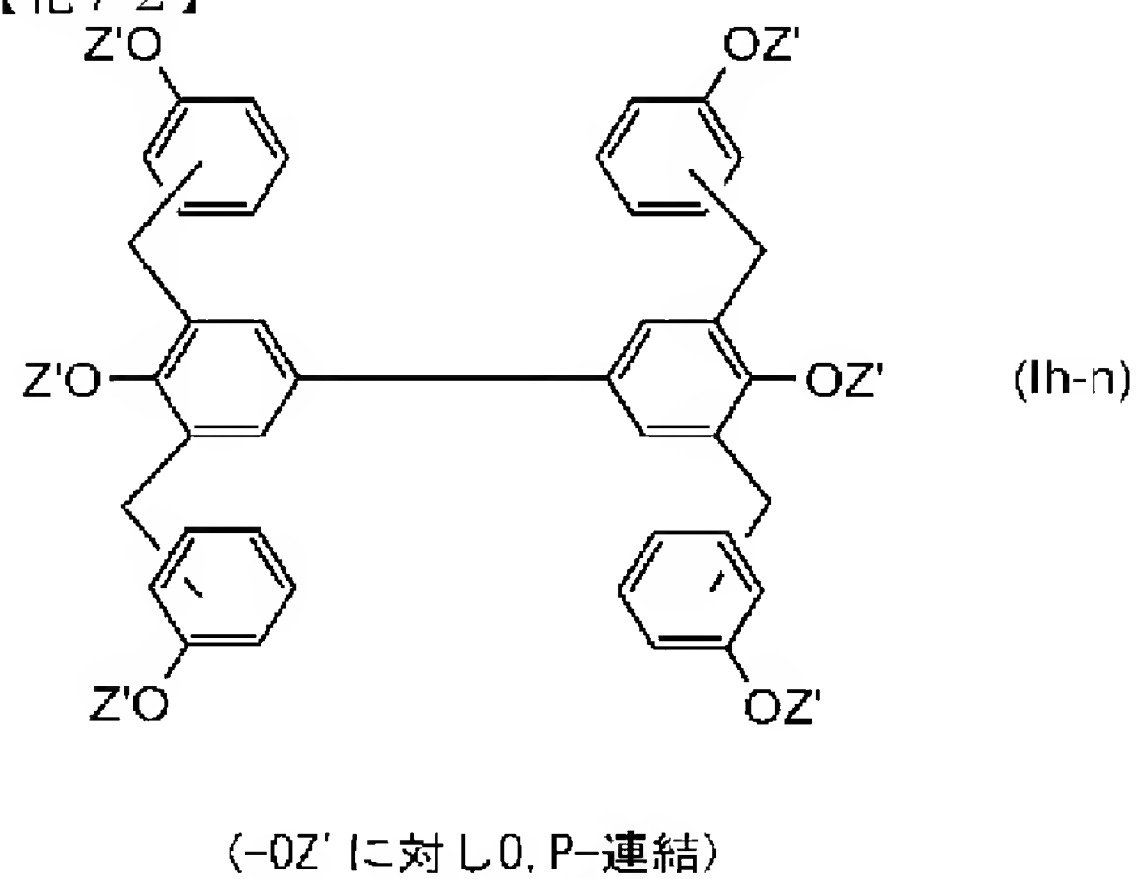
【0166】

30 【化71】



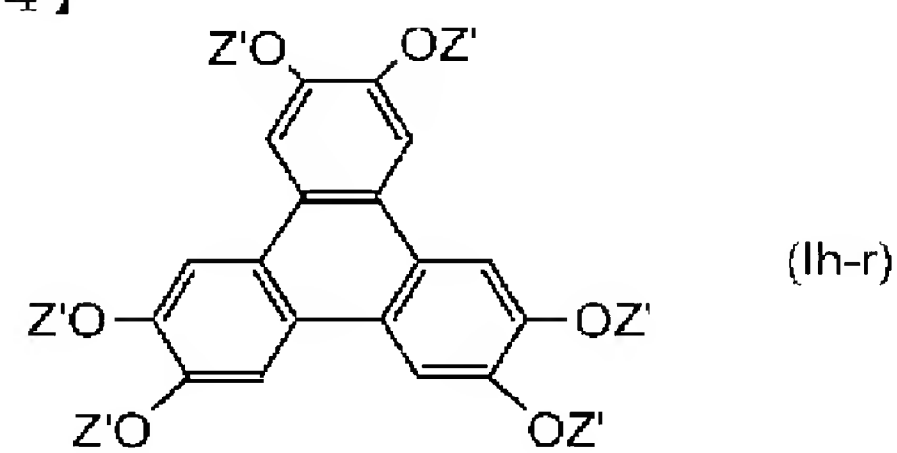
【0167】

【化72】



【0169】

【化74】



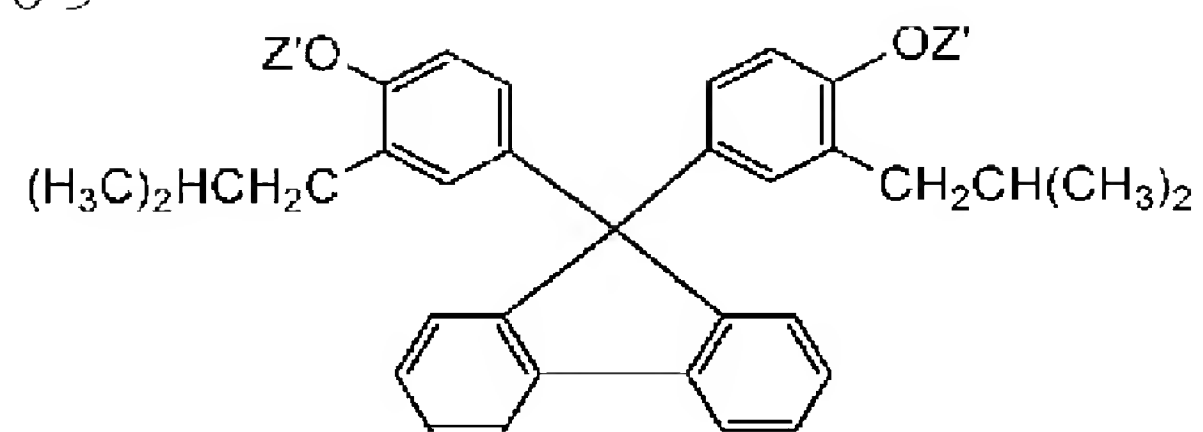
【0168】

【化73】

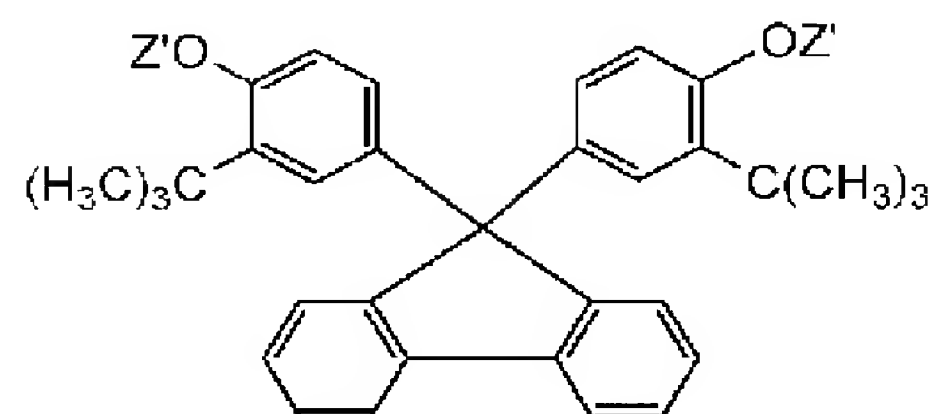
【0170】

【化75】

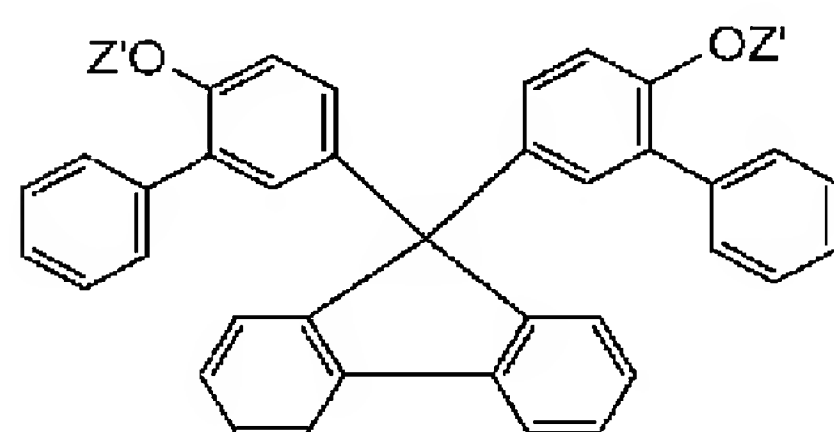
1 0 5



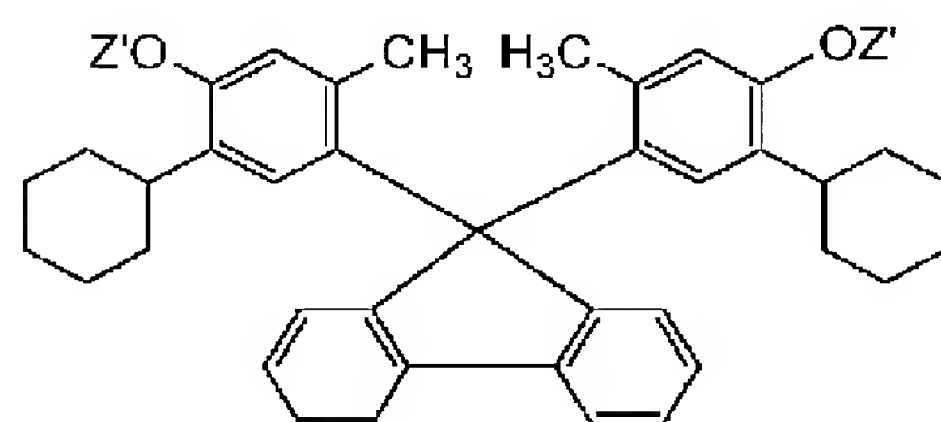
(lh-s)



(lh-t)



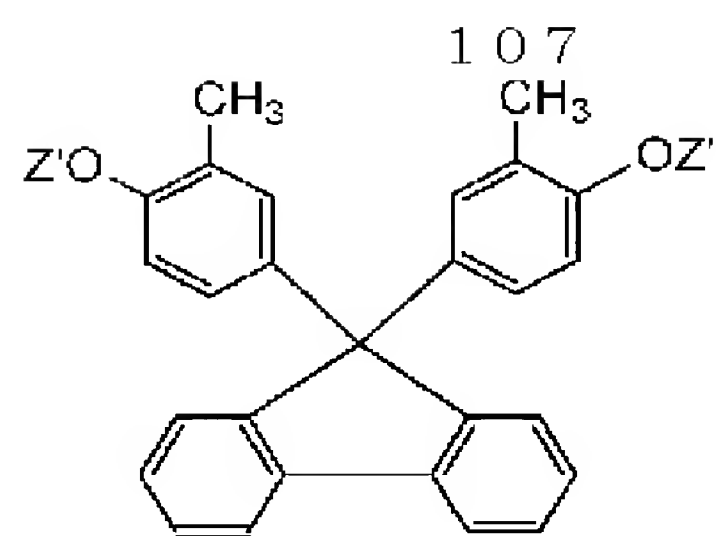
(lh-u)



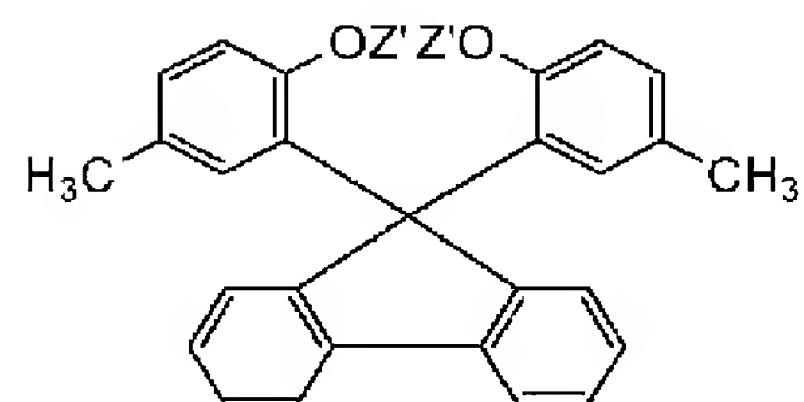
(lh-v)

【 0 1 7 1 】

【 化 7 6 】

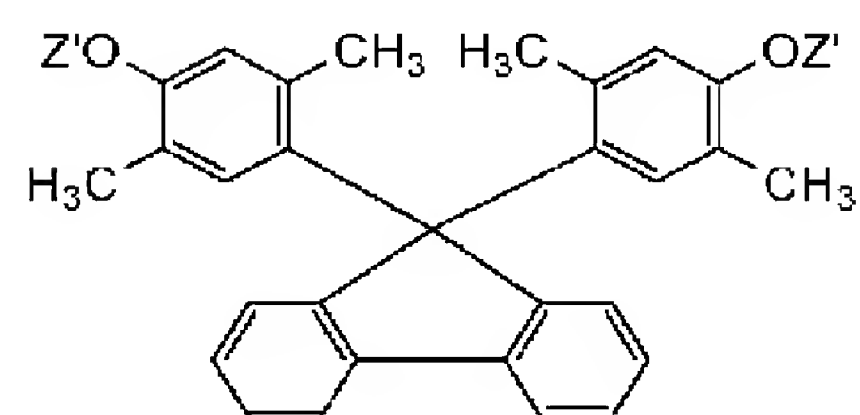


(1h-w)

【0172】  
【化77】

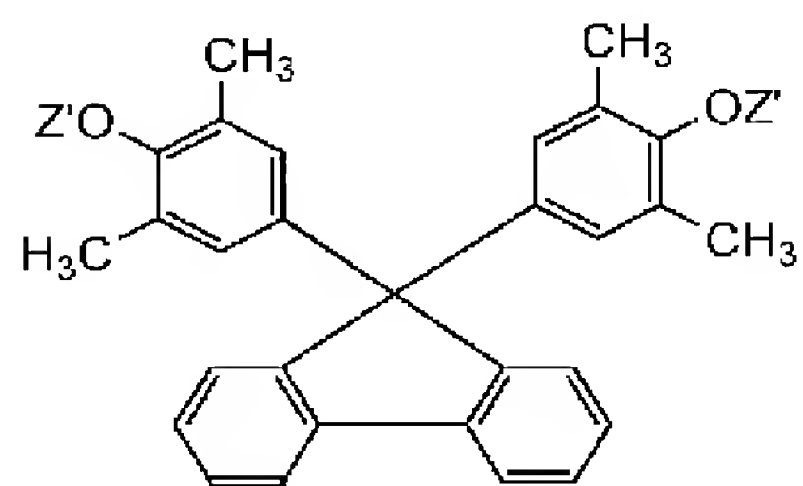
(1h-x)

10



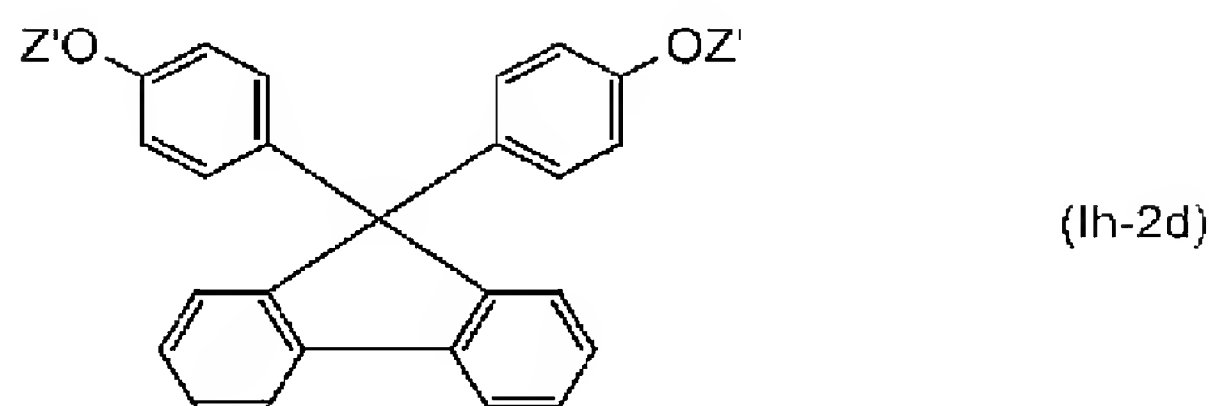
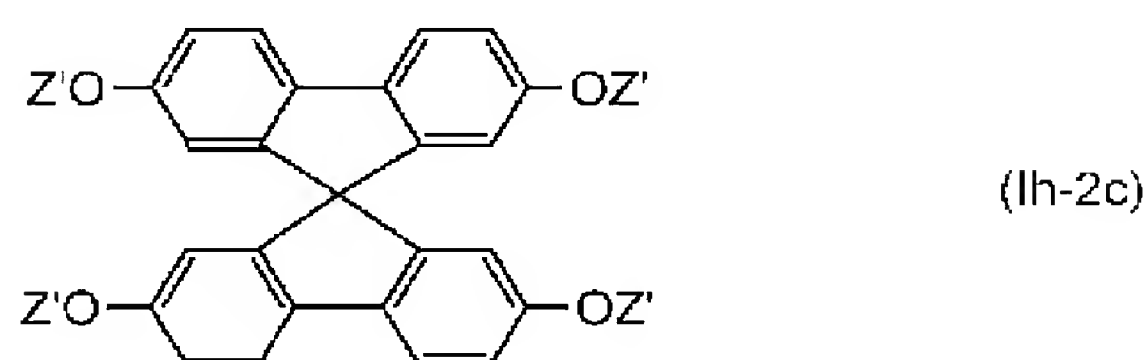
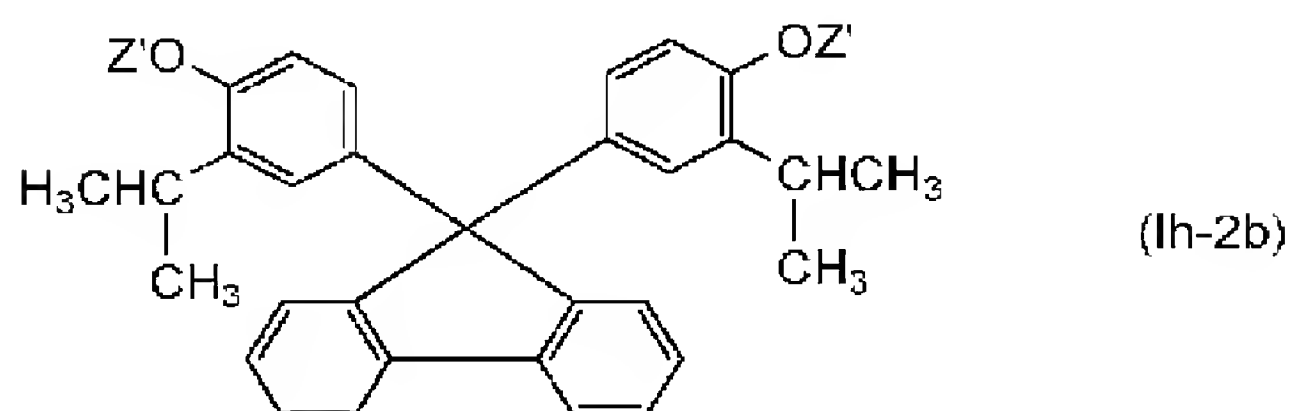
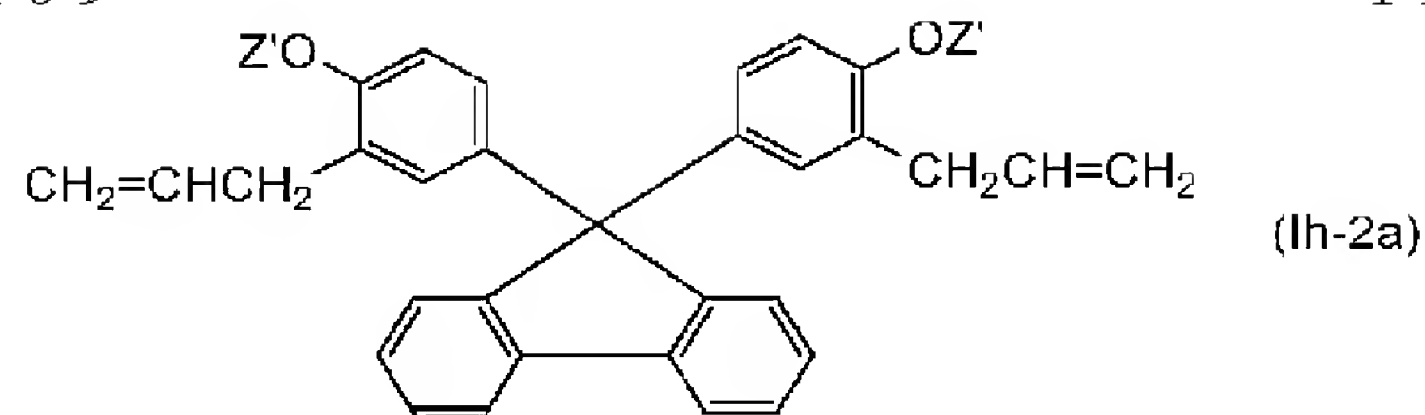
(1h-y)

20



(1h-z)

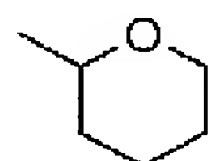
30



【0173】上記例示化合物中のZ'は、水素原子、又は

【0174】

【化78】



\* 化合物の総量に対して、50重量%以下であることが好ましく、35重量%以下であることが更に好ましい。

【0177】

【化79】

【0175】を表す。各置換基Z'は同一の基でなくてもよい。但し、(Ih-a)～(Ih-i)及び(Ih-s)～(Ih-2b)において、Z'の90モル%以上は水素ではなく、(Ih-j)～(Ih-r)及び(Ih-2c)において、Z'の50モル%以上は水素ではない。

【0176】本発明では、上記溶解阻止化合物に加えて、次のような溶解阻止化合物を併用することができる。この場合、併用する溶解阻止化合物は、溶解阻止化\* 50

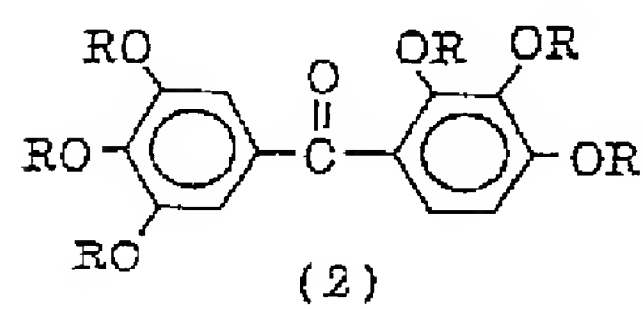
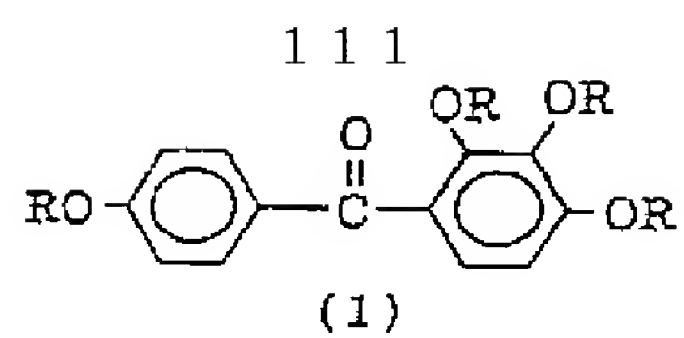
(57)

特開2001-312055

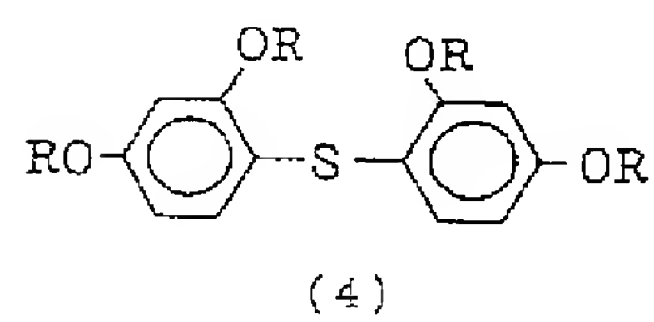
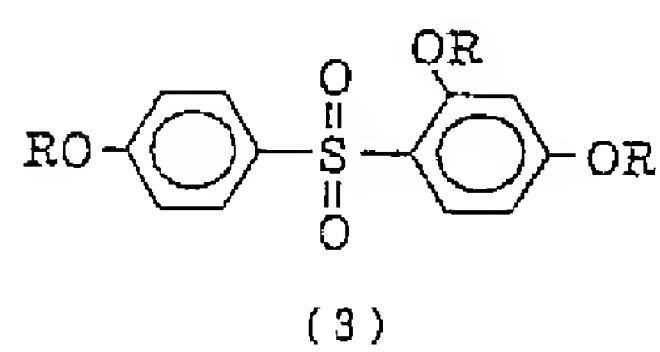
112

【0178】

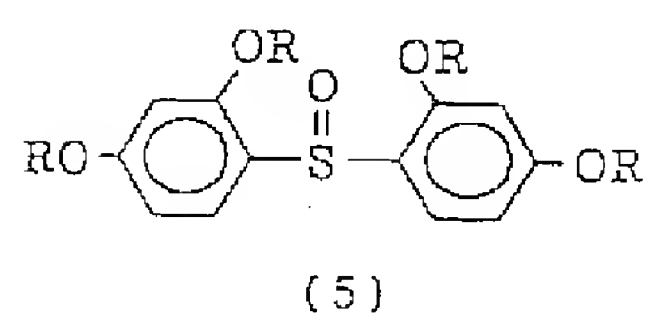
【化80】

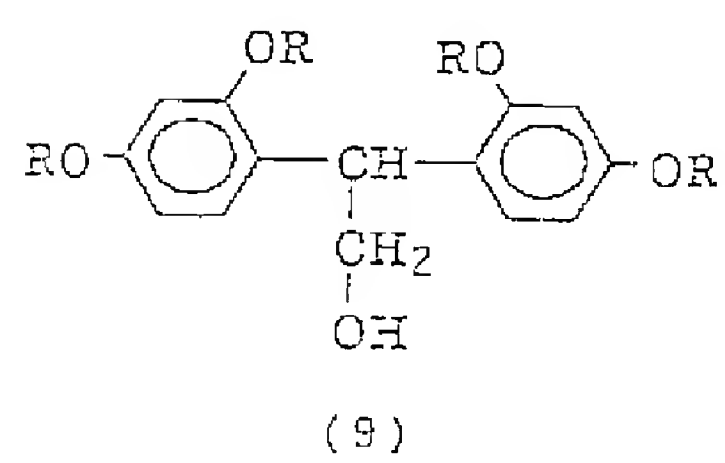
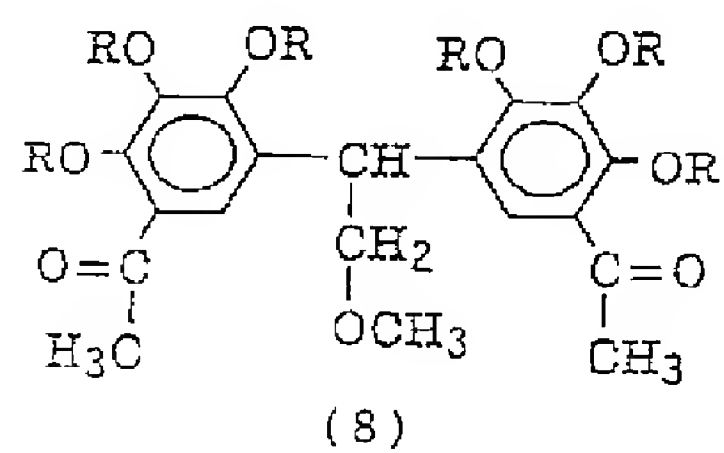
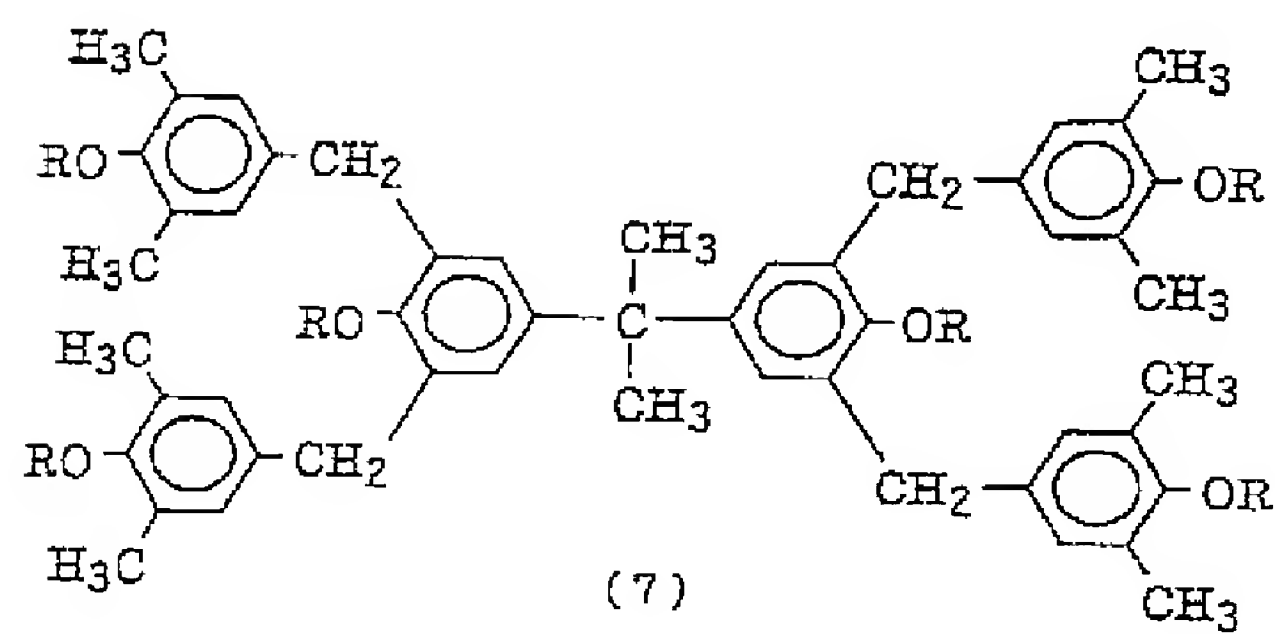
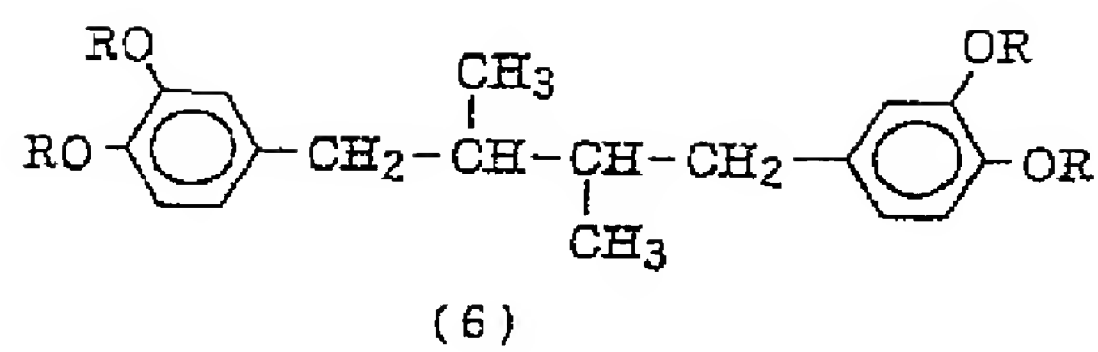


10



20

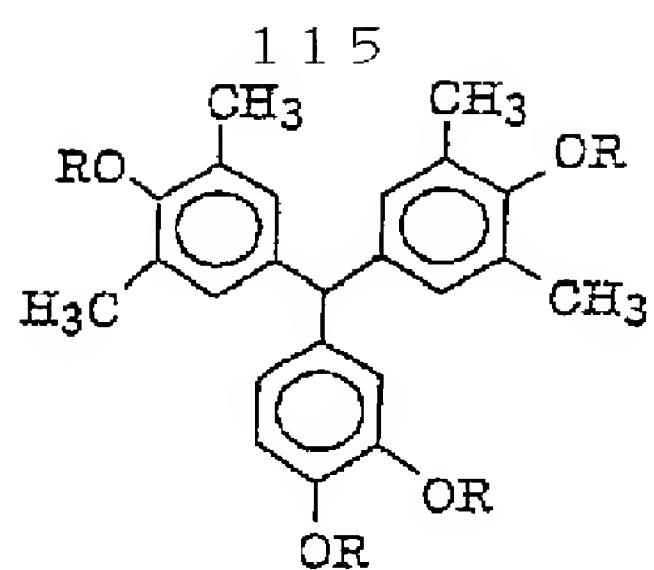




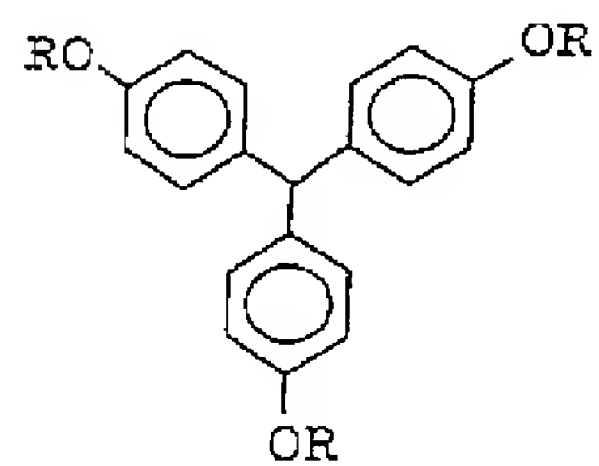
【0179】

【化81】

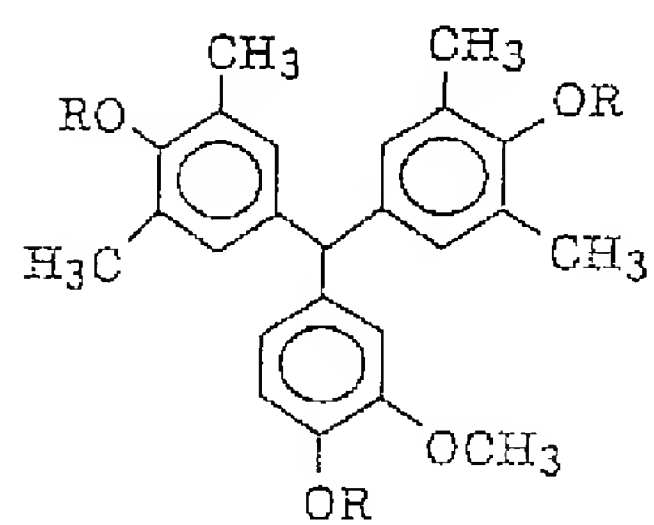




(10)

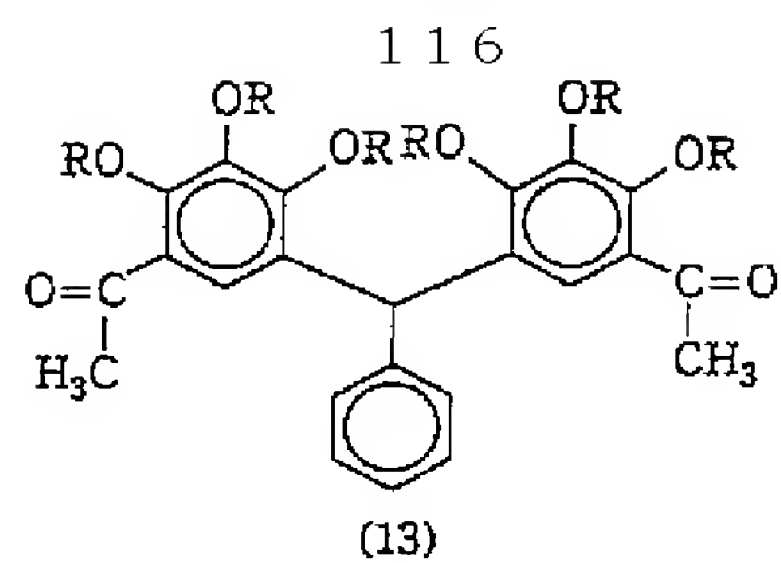


(11)



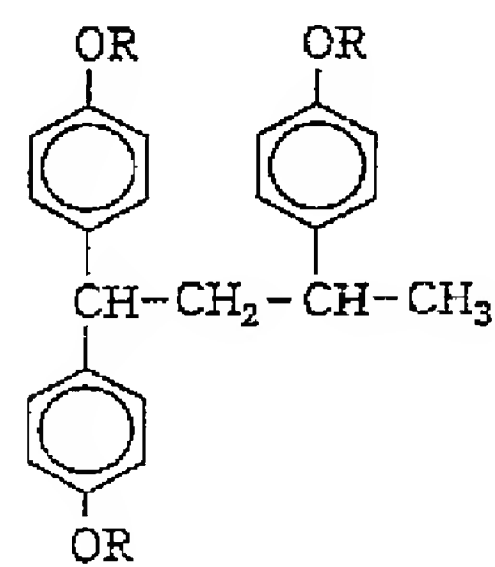
(12)

【0180】  
【化82】



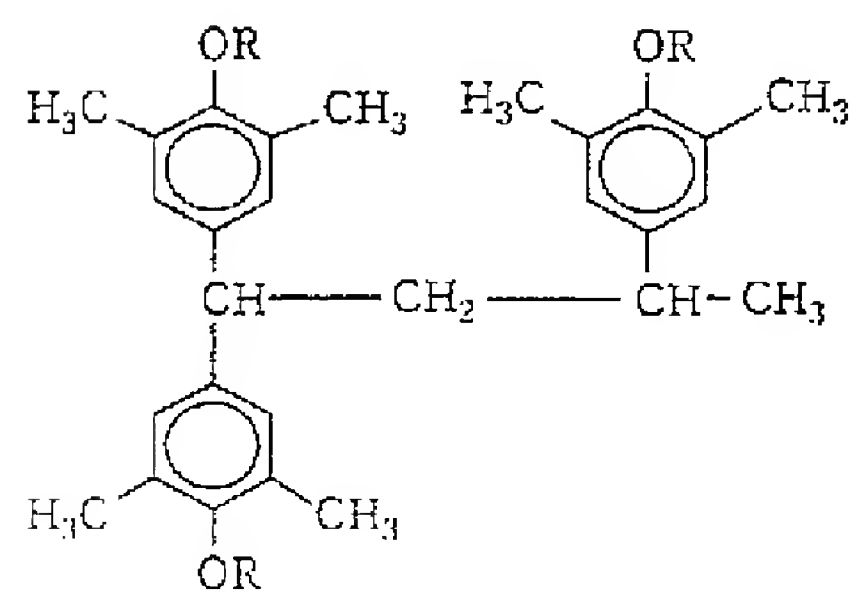
(13)

10



(14)

20

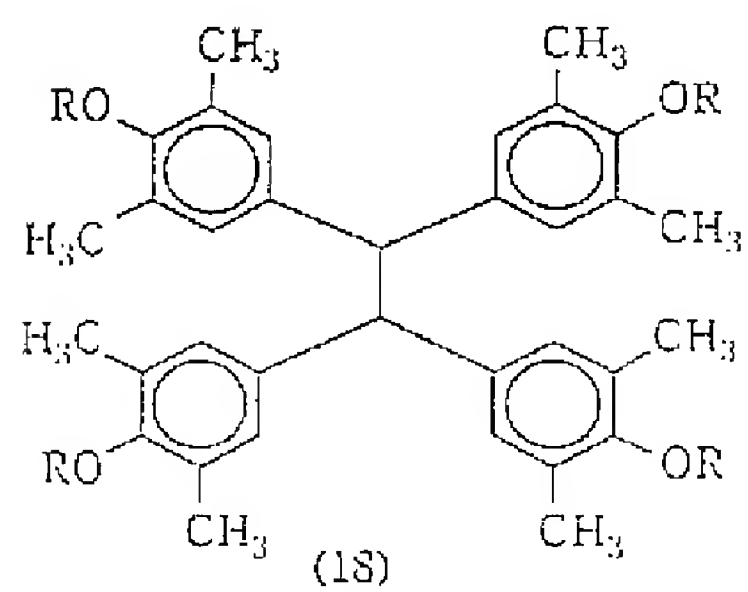
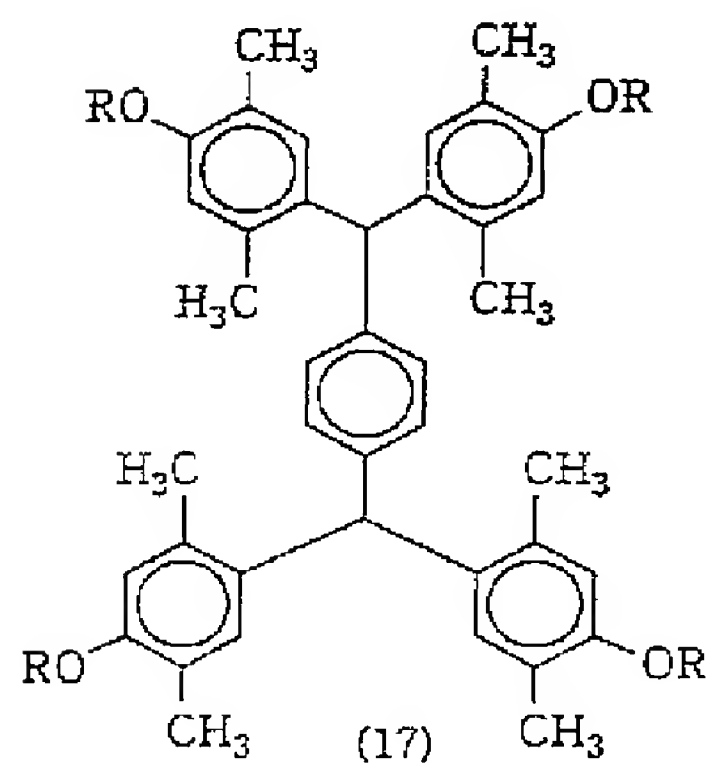
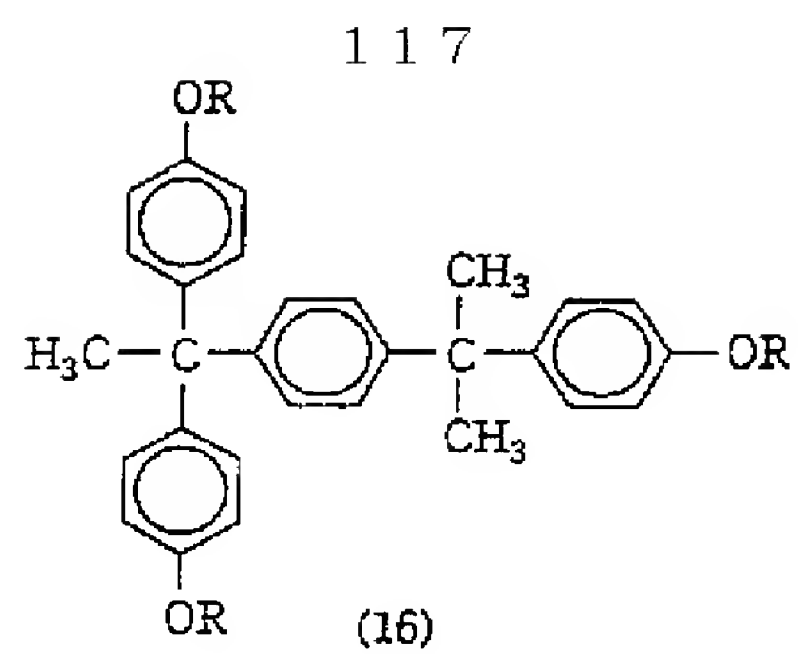


(15)

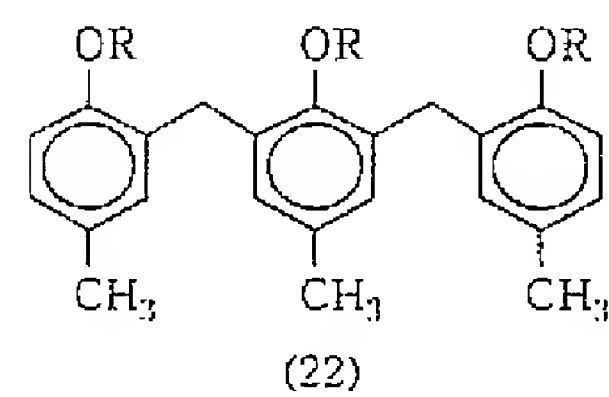
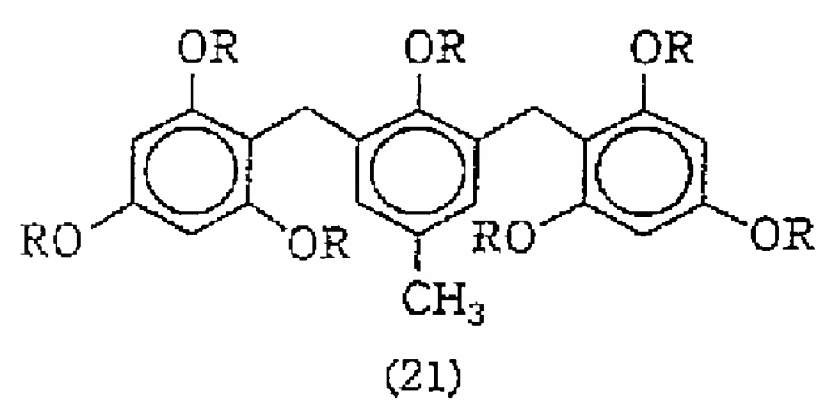
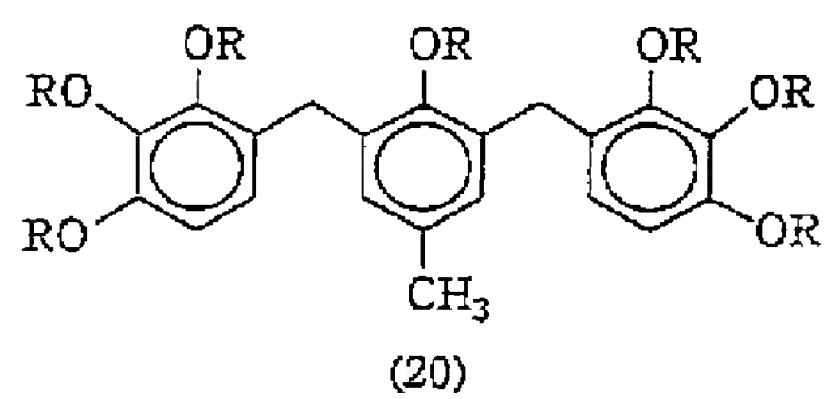
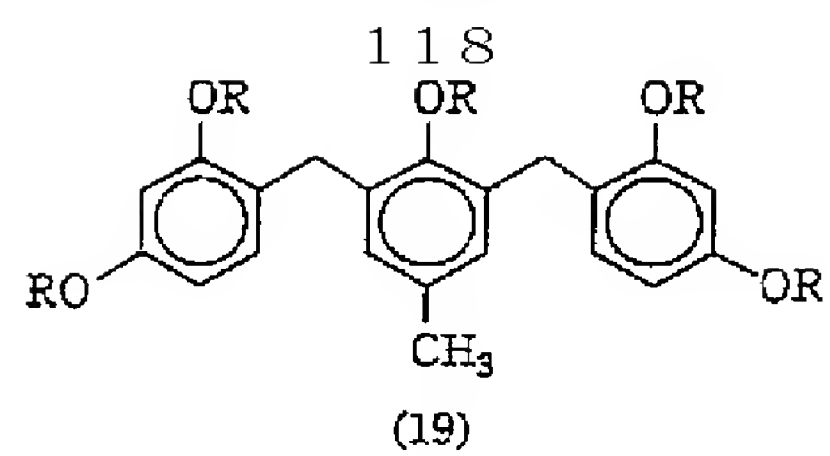
【0181】  
30 【化83】

(60)

特開2001-312055



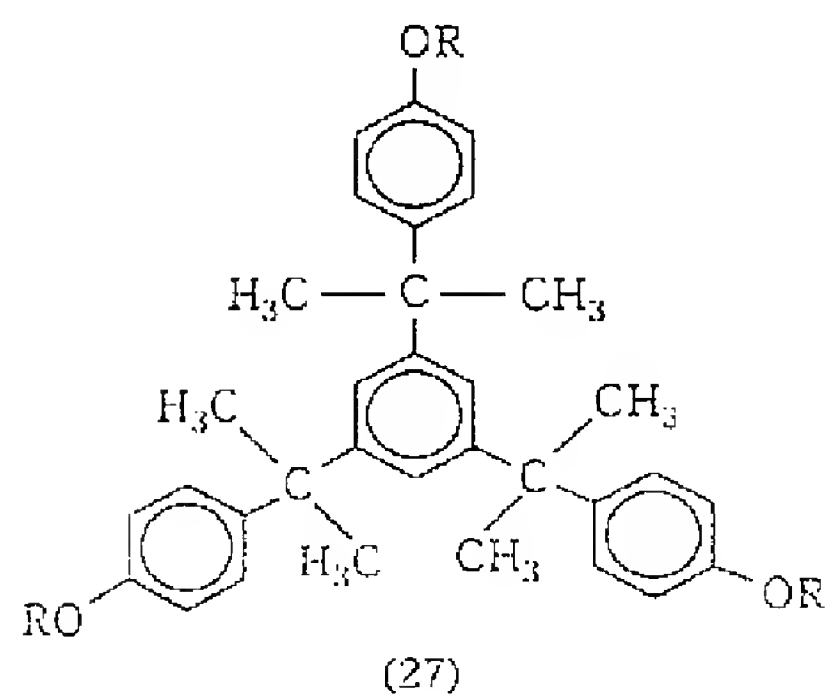
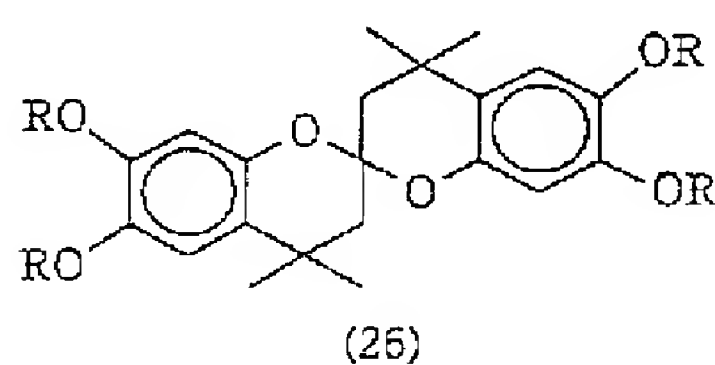
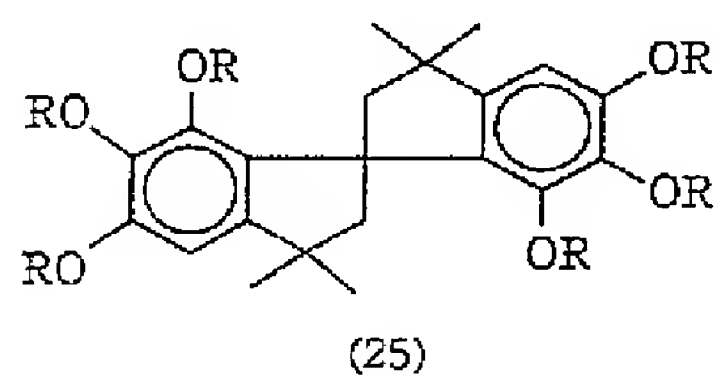
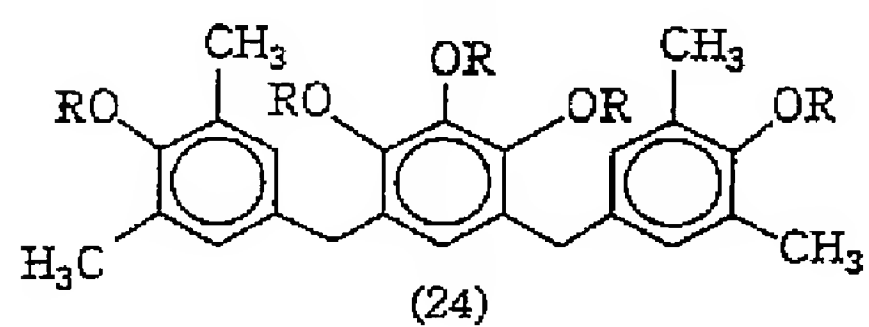
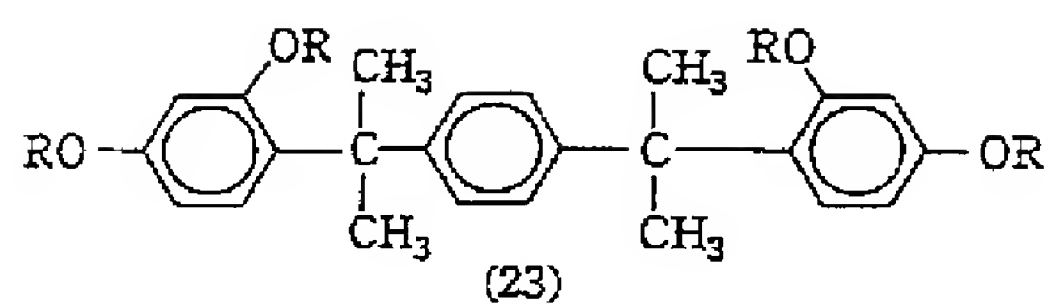
【0182】  
【化84】



【0183】  
【化85】

30

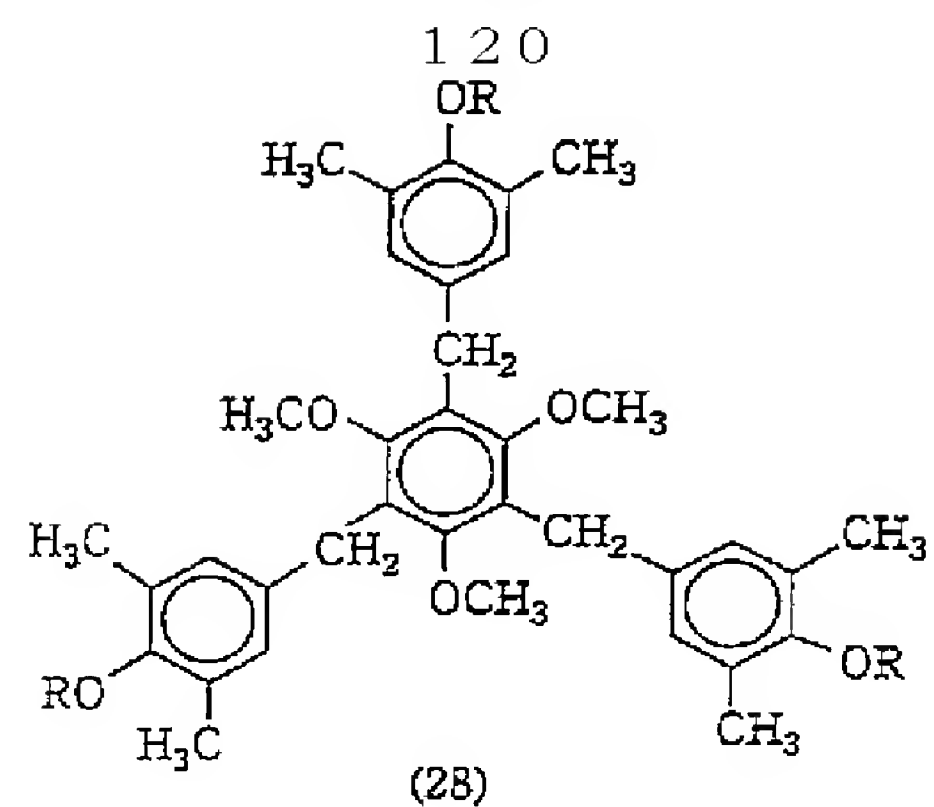
119



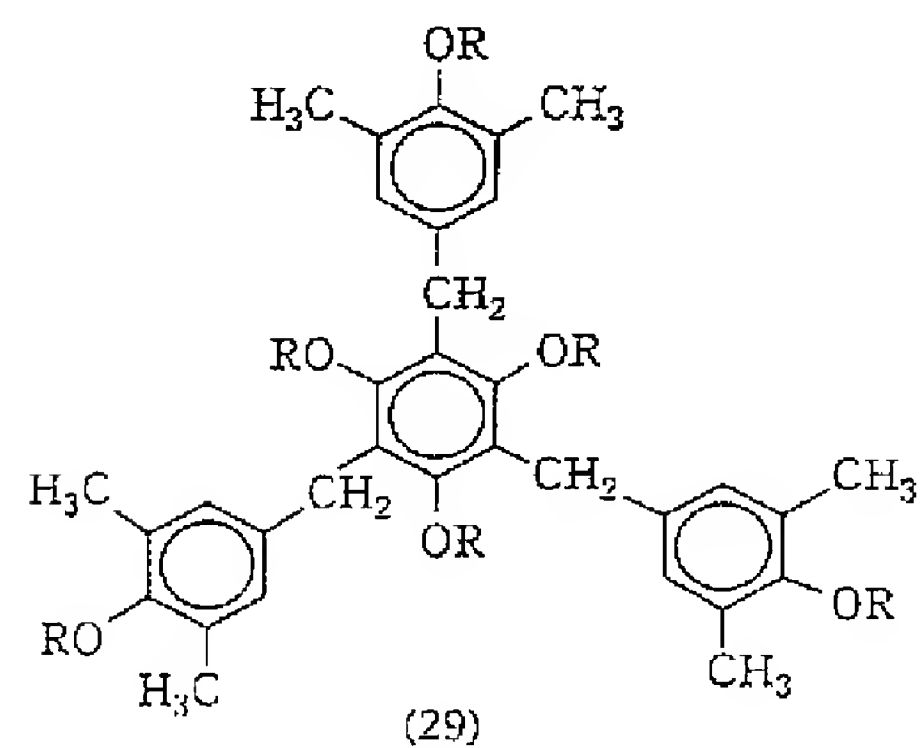
【0184】

【化86】

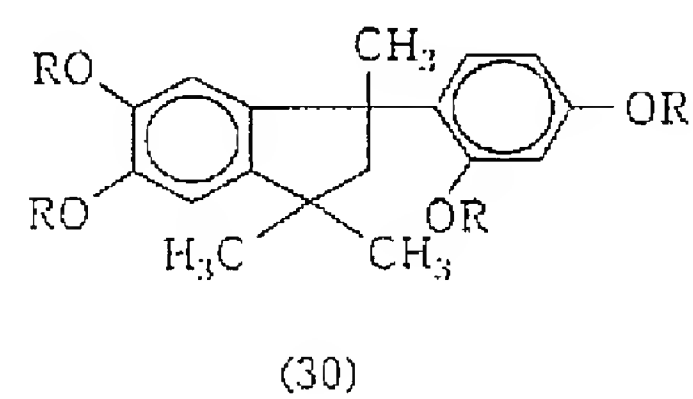
10



20

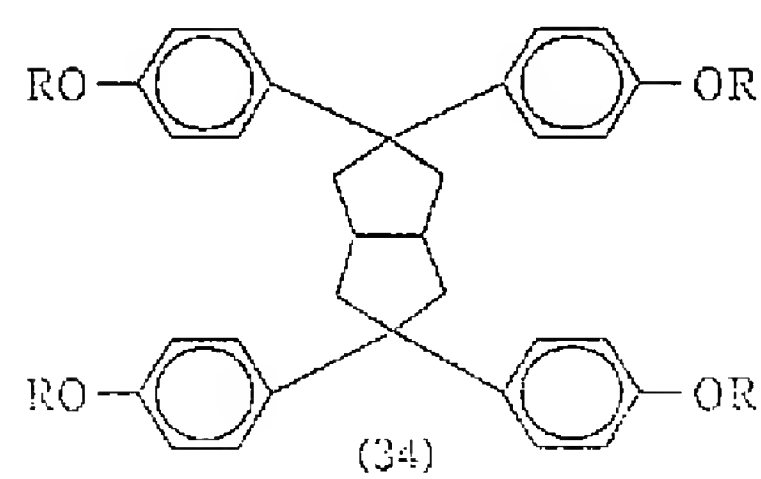
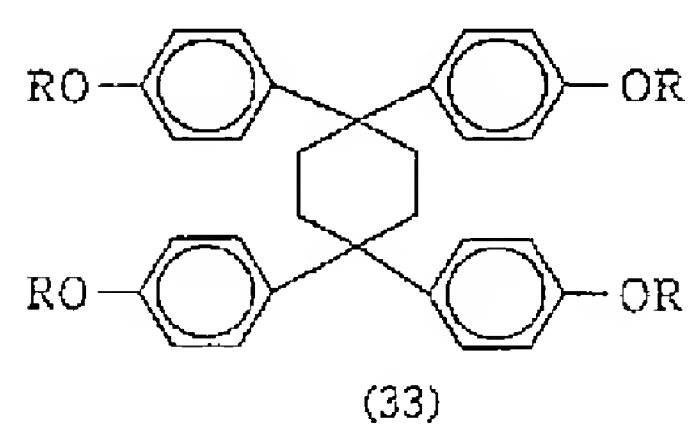
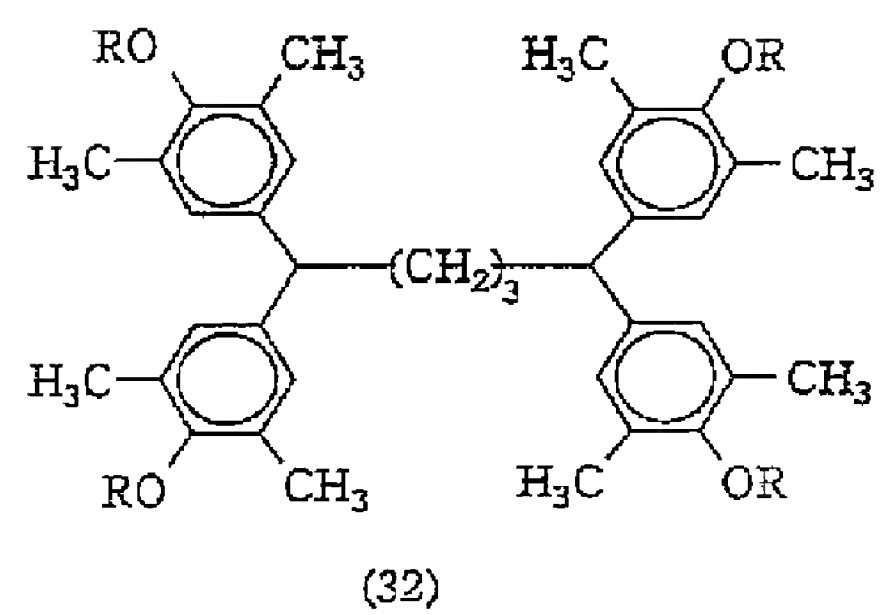
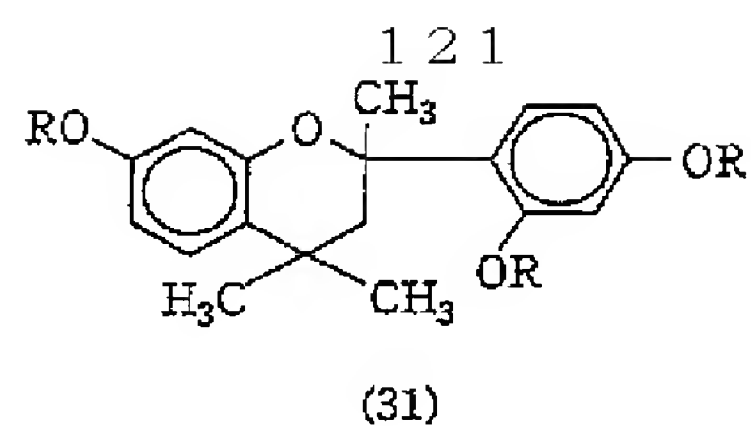


30

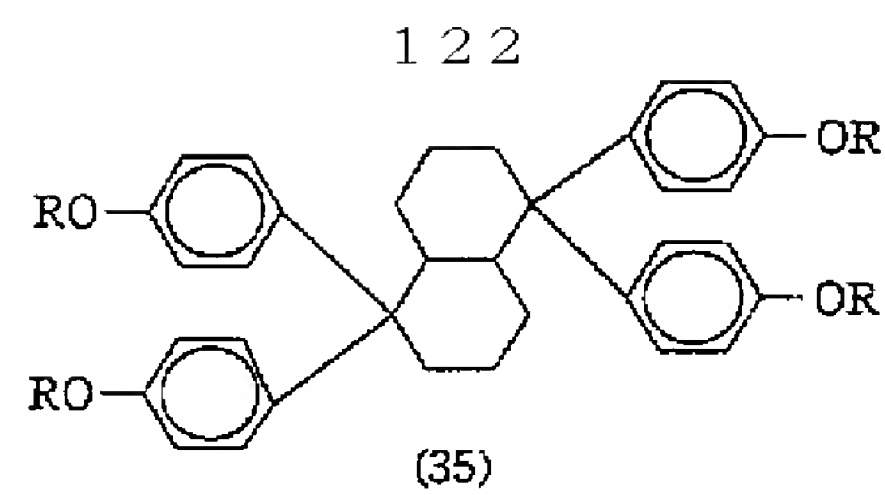


【0185】

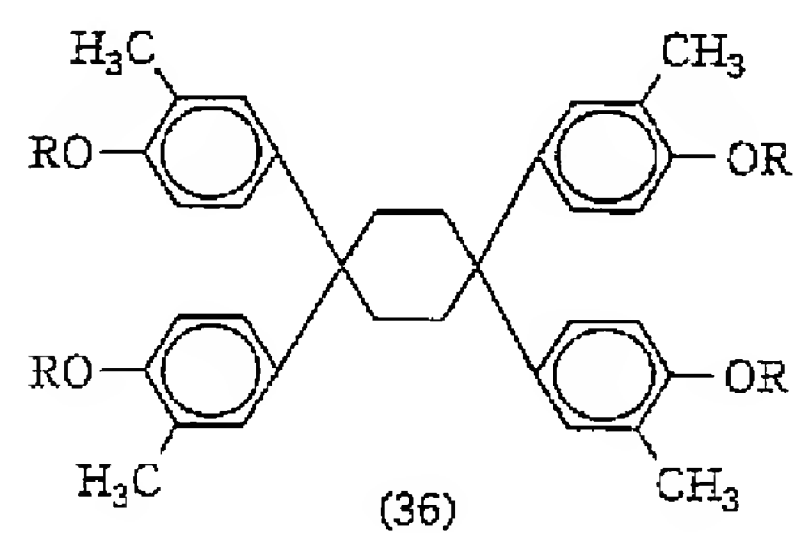
【化87】



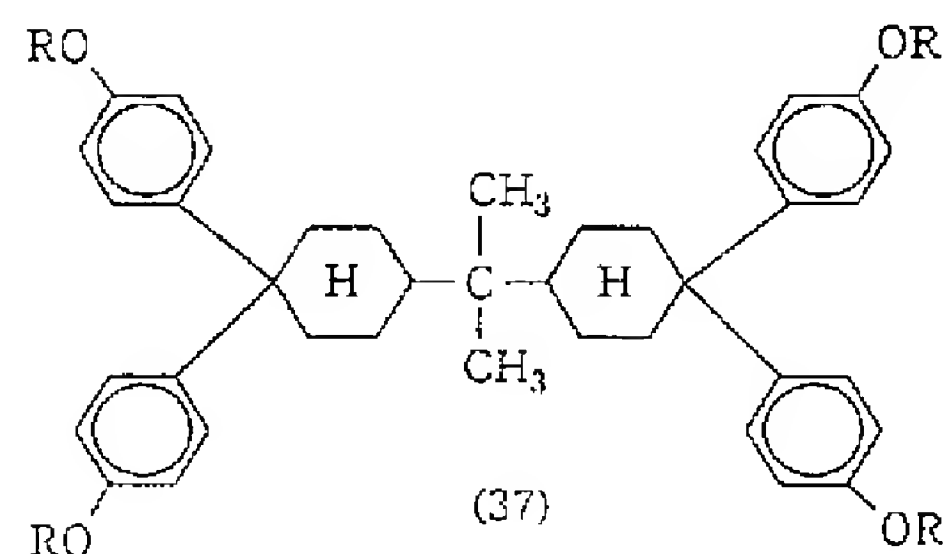
【0186】  
【化88】



10



20

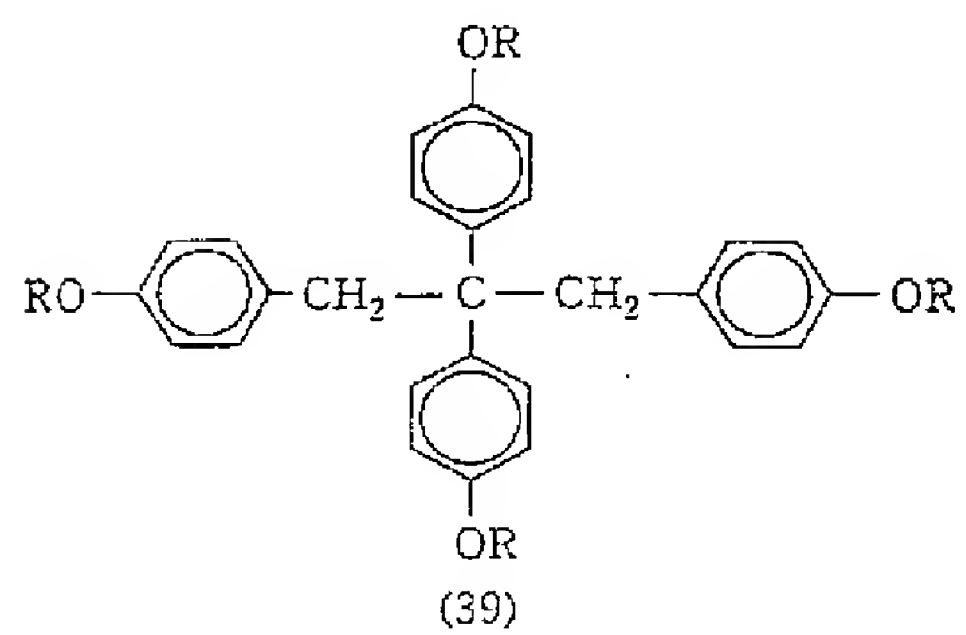
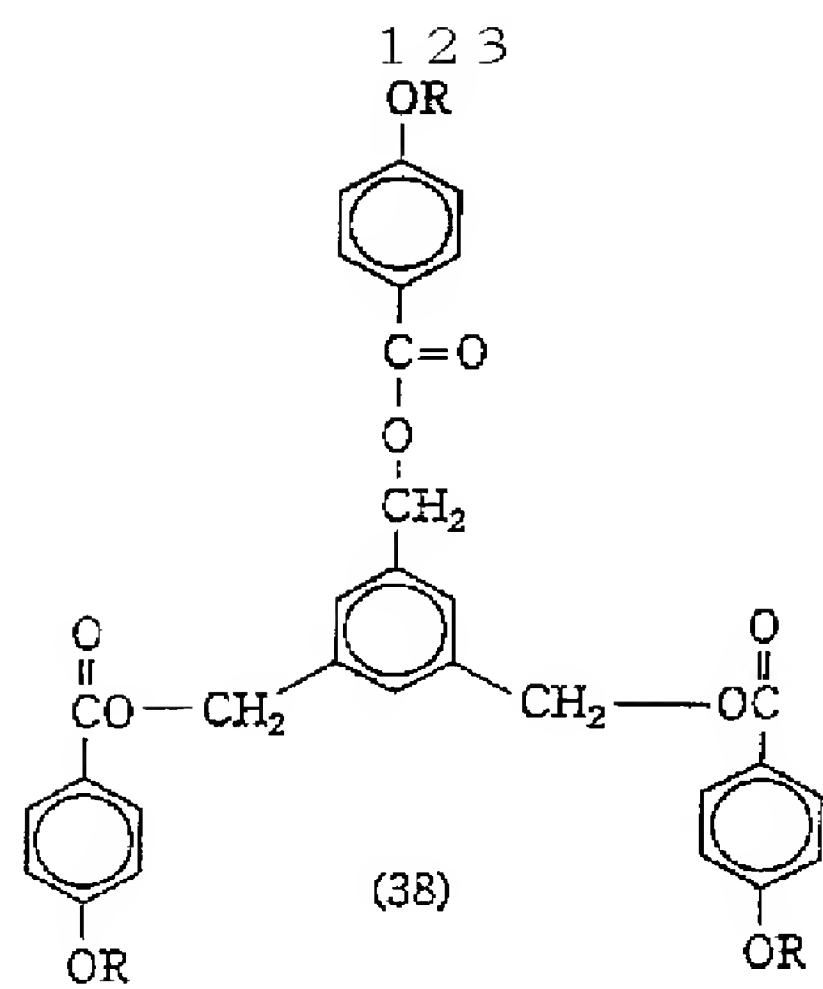


【0187】  
【化89】

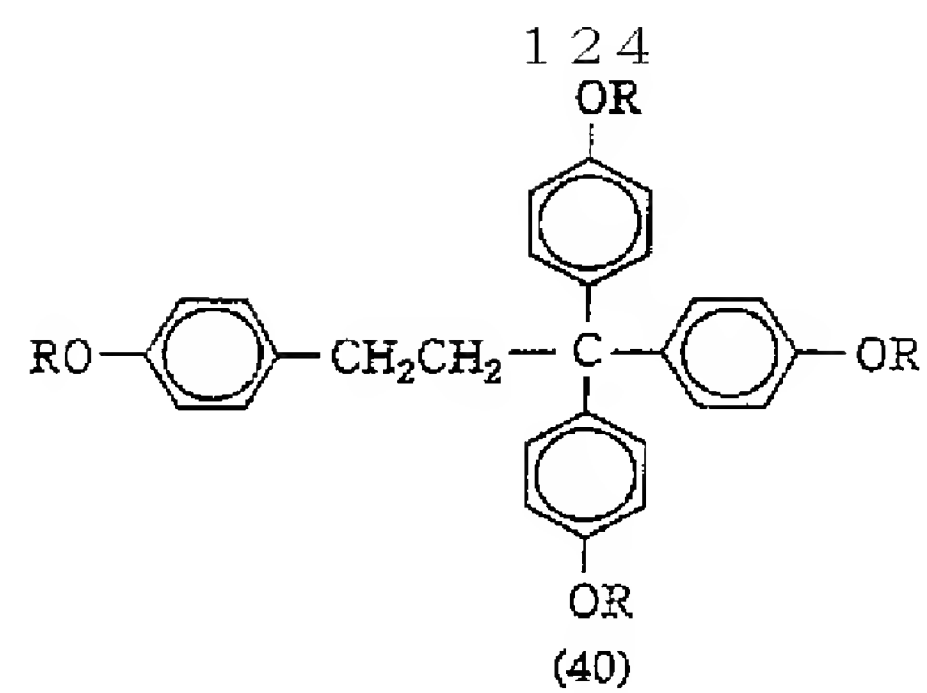
30

(63)

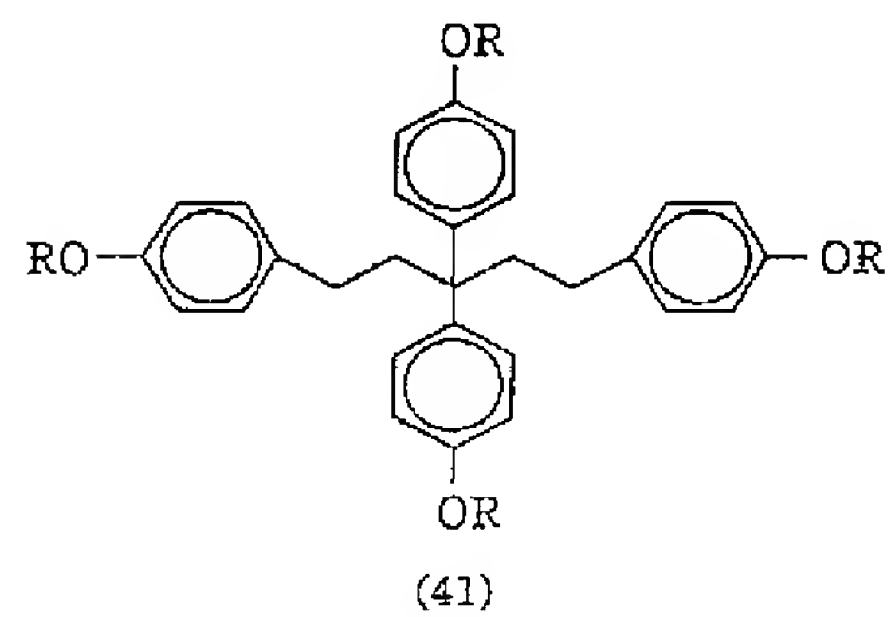
特開2001-312055



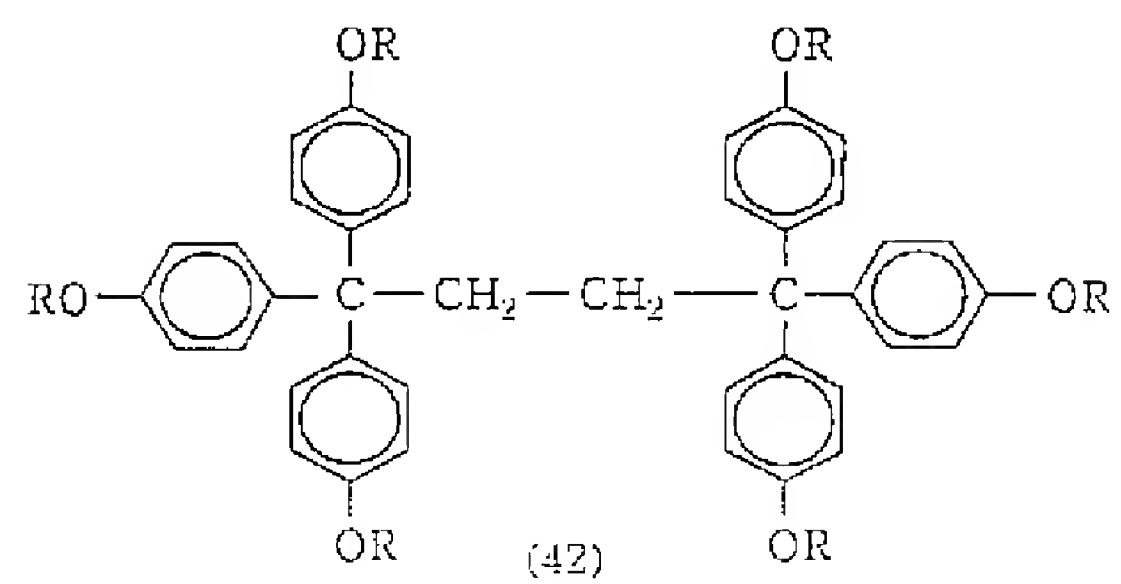
【0188】  
【化90】



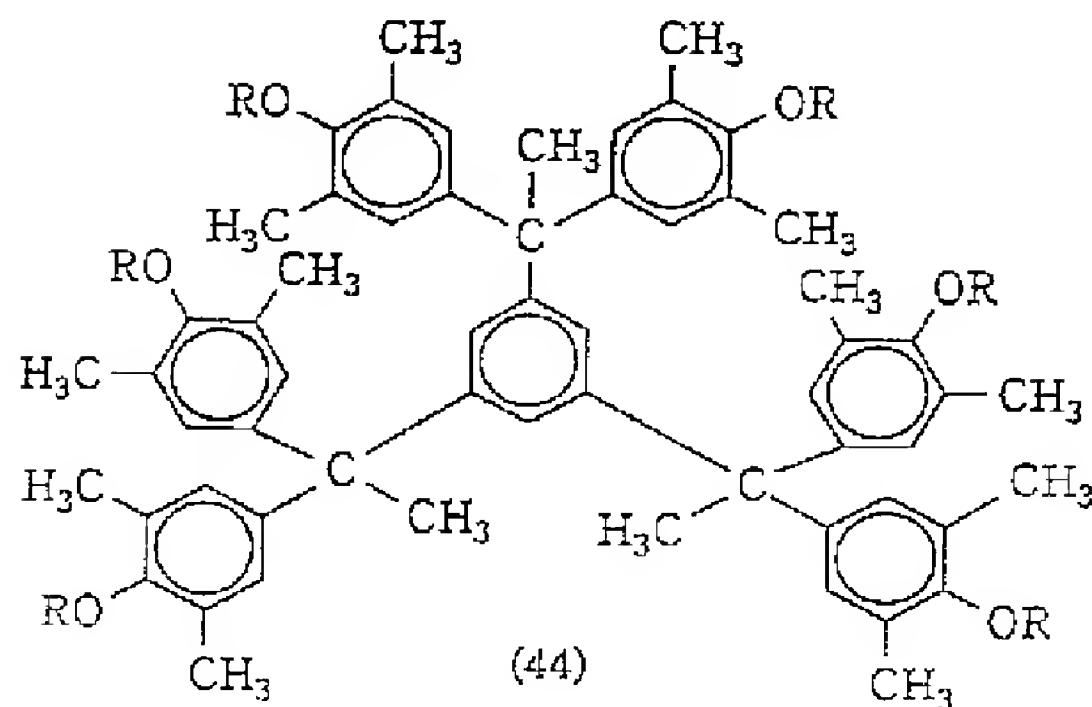
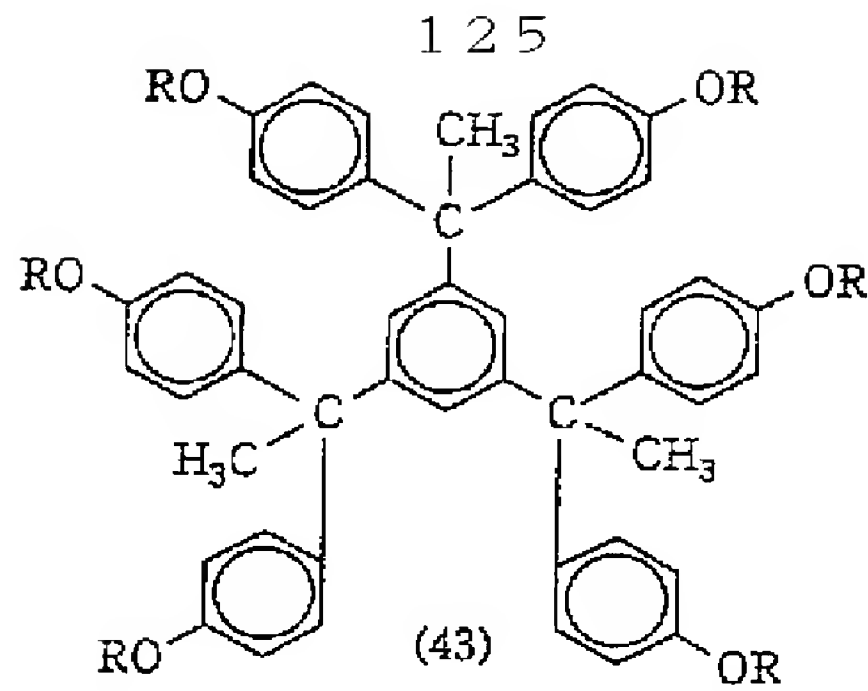
10



20



30 【0189】  
【化91】



【0190】本発明においては、(C)酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する樹脂（以下、「成分(C)」ともいう）、又は(D)水に不溶で、アルカリ現像液に可溶な樹脂（以下、「(D)成分」あるいは「(D)アルカリ可溶性樹脂」ともいう）のうち少なくともいずれか一方を含有することが好ましい。

【0191】〔III〕(C)酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する樹脂本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物において用いられる成分(C)としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-COOA^{0'}$ 、 $-O-B^0$ 、 $-O-B^{0'}$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、 $-R_{300}-COOA^{0'}$ 、 $-Ar-O-B^0$ 又は $-Ar-O-B^{0'}$ で示される基が挙げられる。ここで $A^0$ は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C$

126

( $R^{04}$ )( $R^{05}$ )- $O-R^{06}$ 基を示す。 $B^0$ は、 $A^0$ 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す( $R^0$ 、 $R^{01} \sim R^{06}$ 、及び $Ar$ は後述のものと同義)。

【0192】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0193】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^0-COOH$ 、 $-R_{300}-COOH$ 、もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

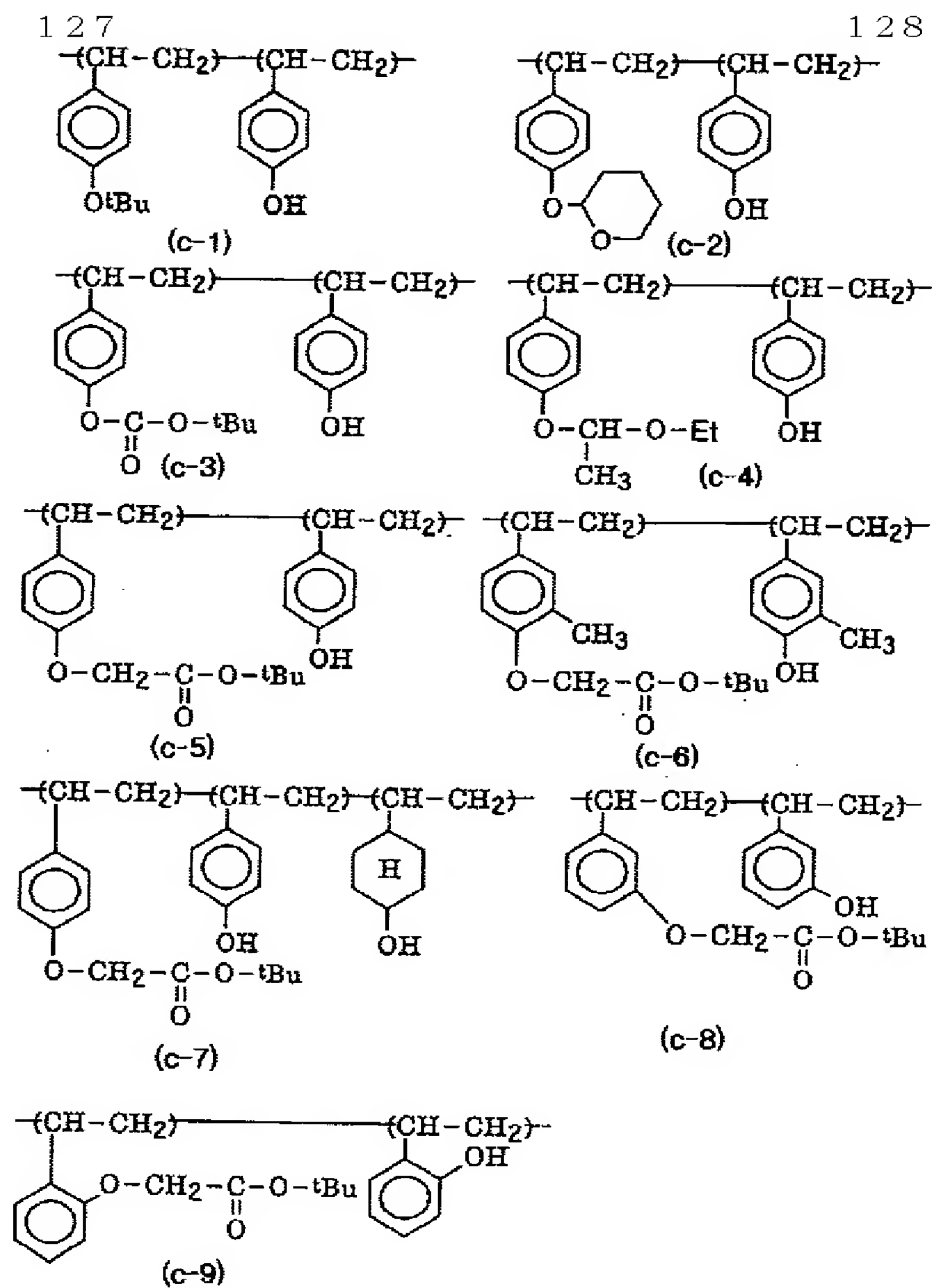
【0194】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、 $o$ -、 $m$ -、 $p$ -ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、 $O$ -アルキル化もしくは $O$ -アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0195】本発明に用いられる成分(C)は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等を開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

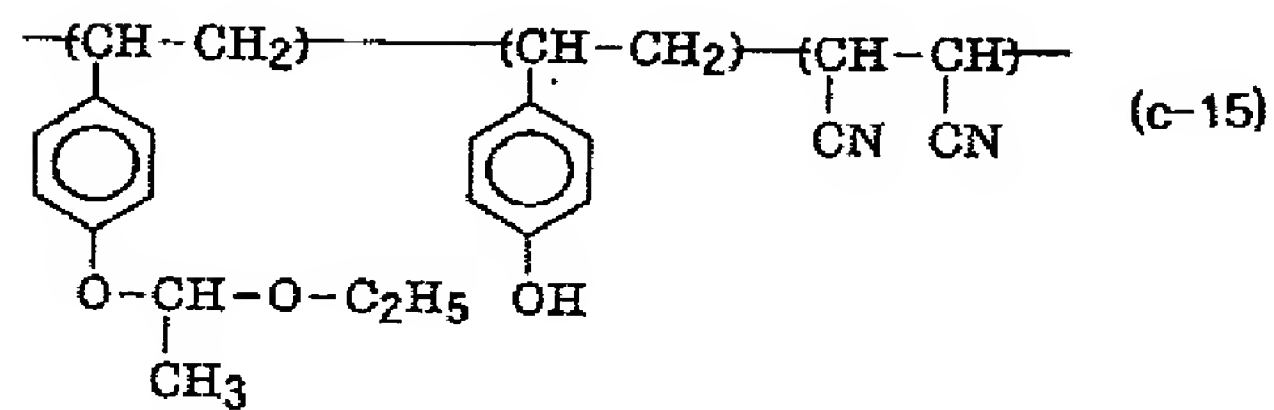
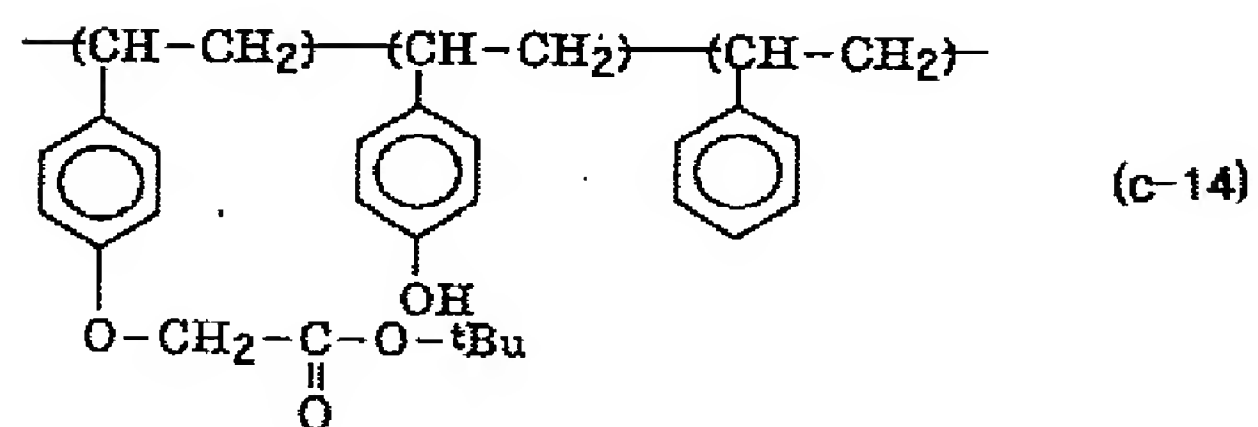
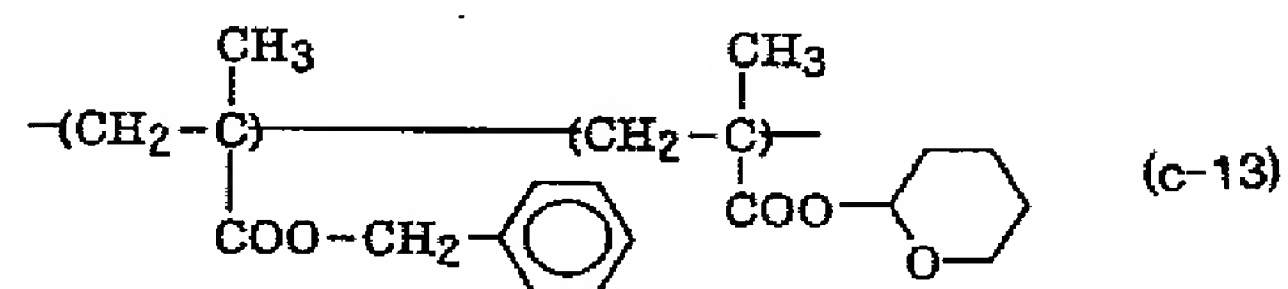
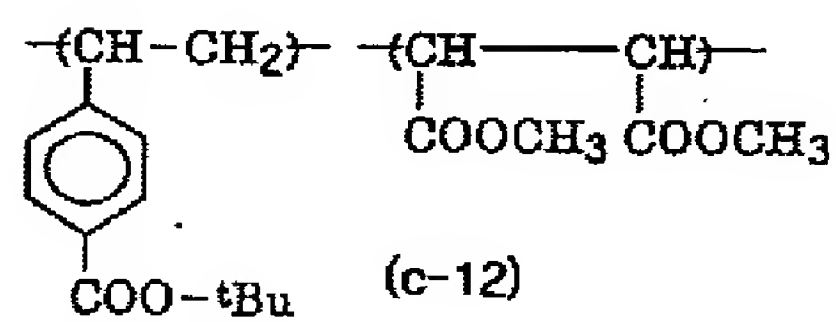
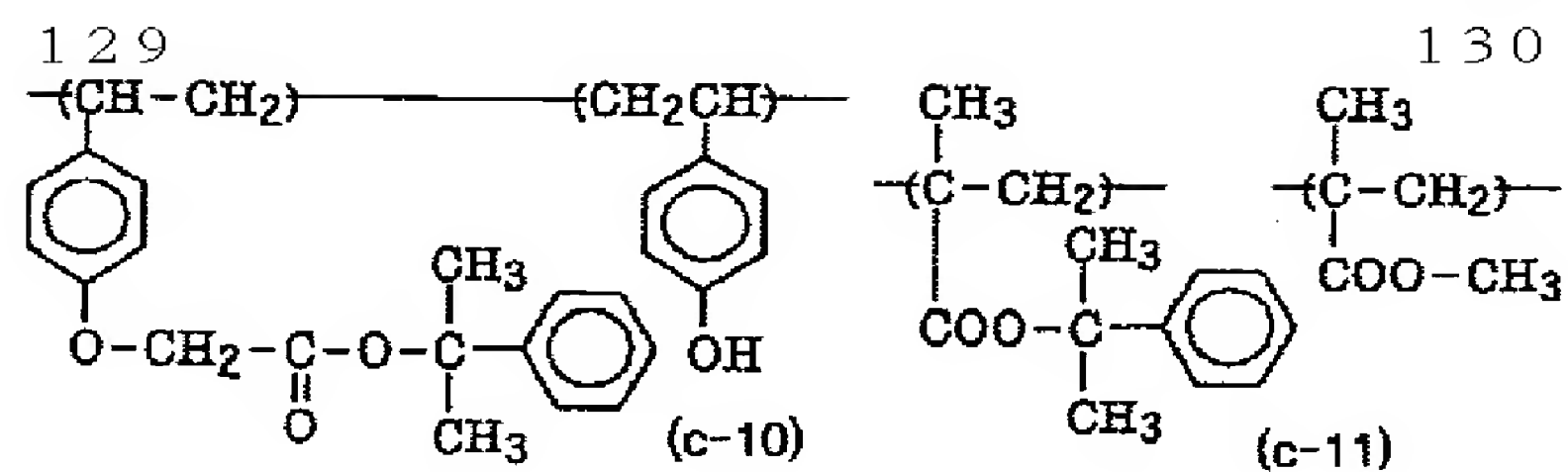
【0196】本発明に使用される成分(C)の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0197】

【化92】

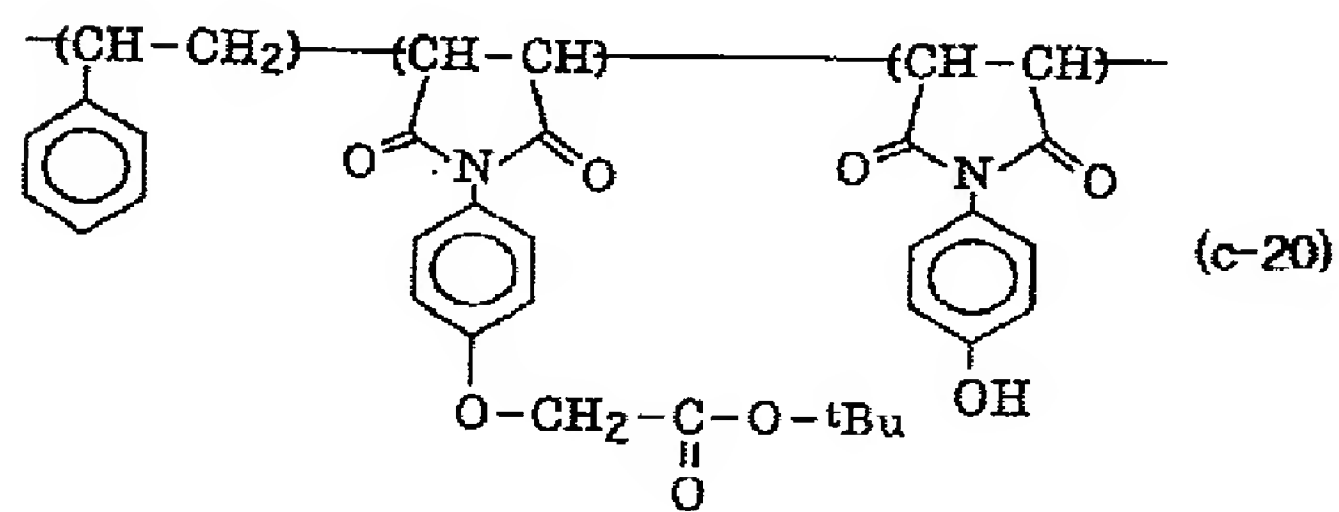
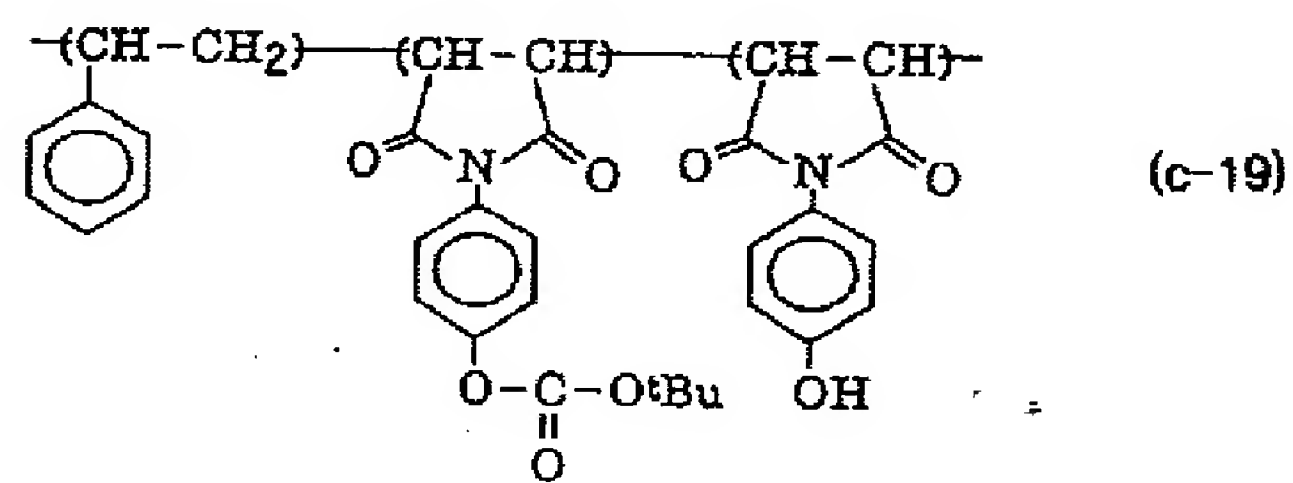
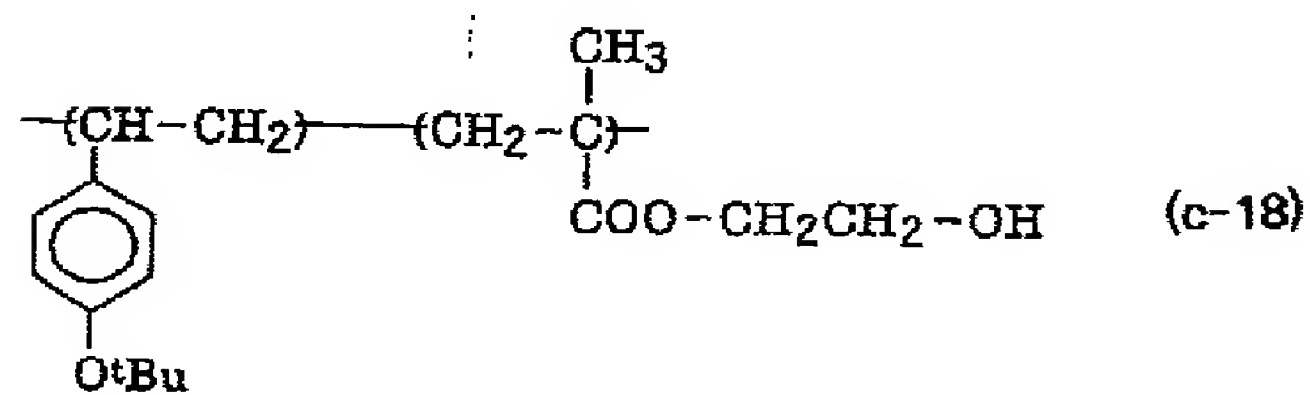
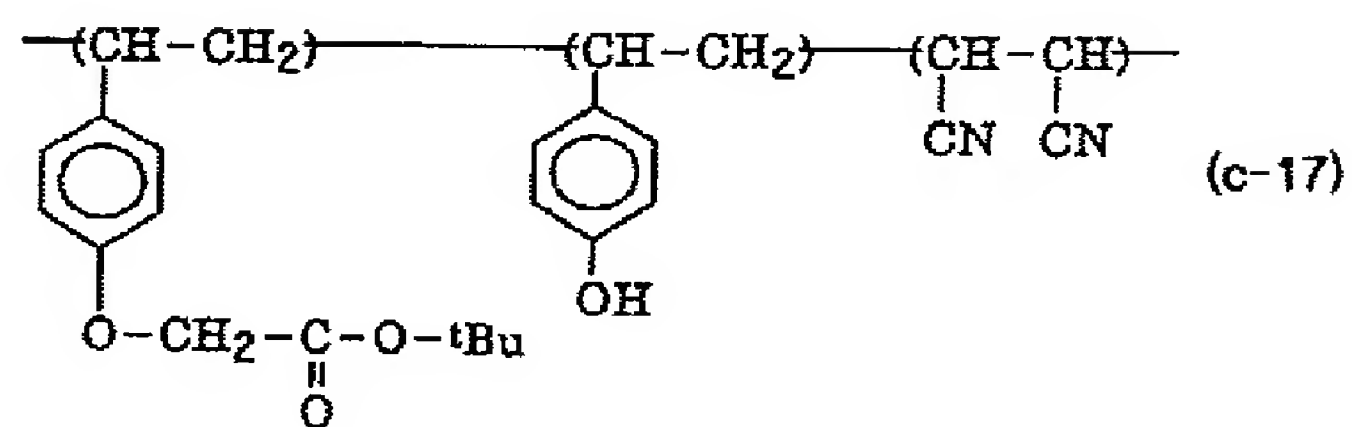
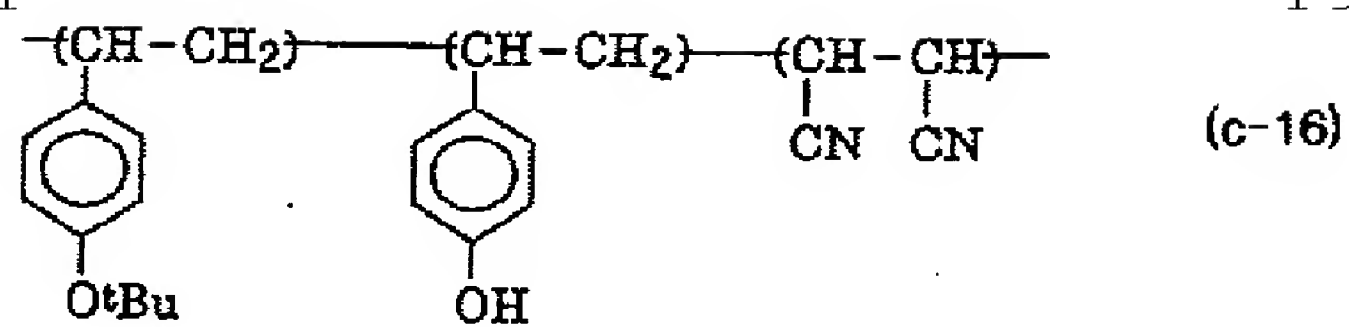






131

132

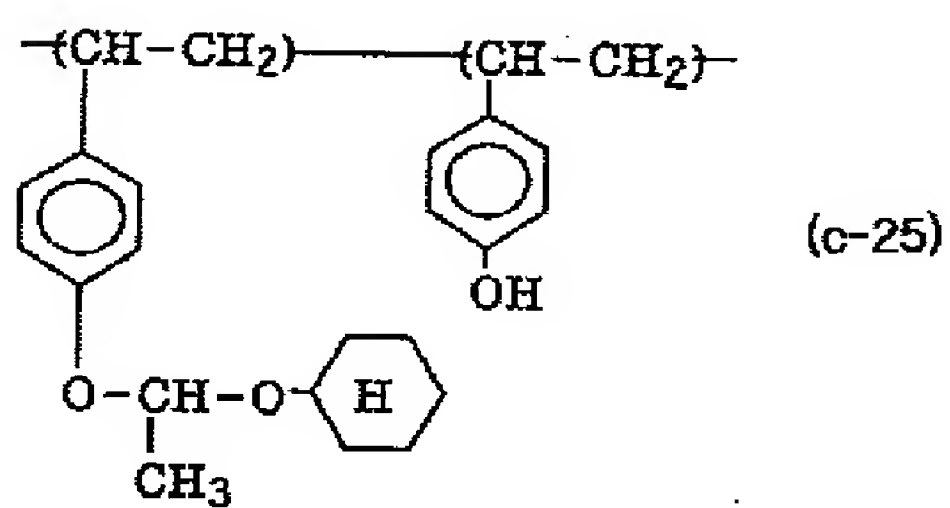
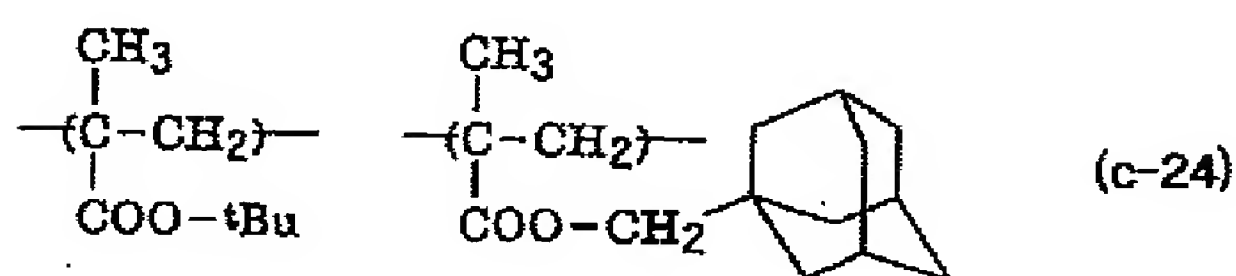
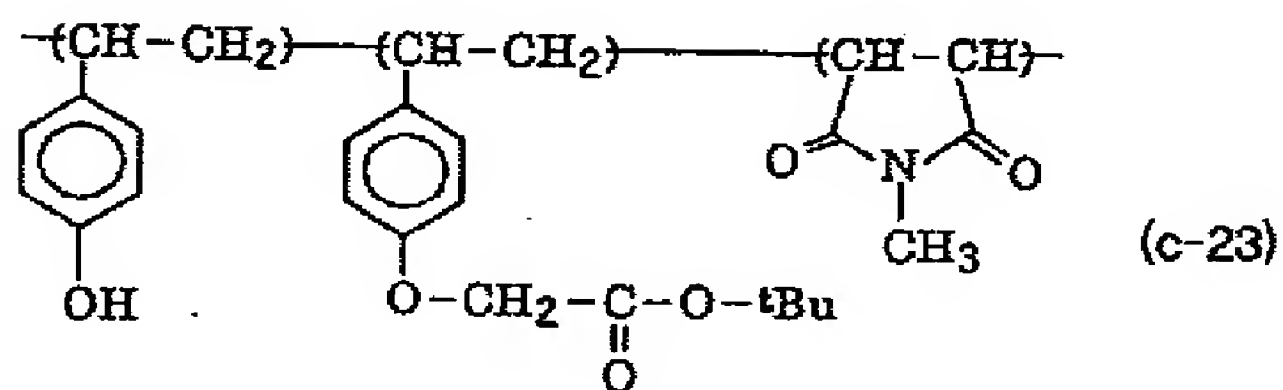
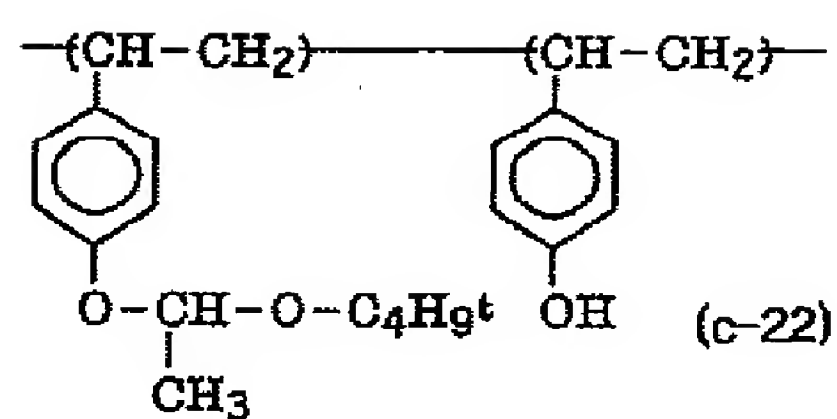
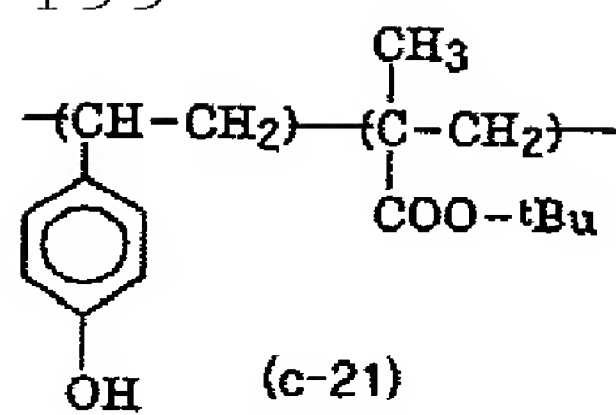


【0200】

\* \* 【化95】

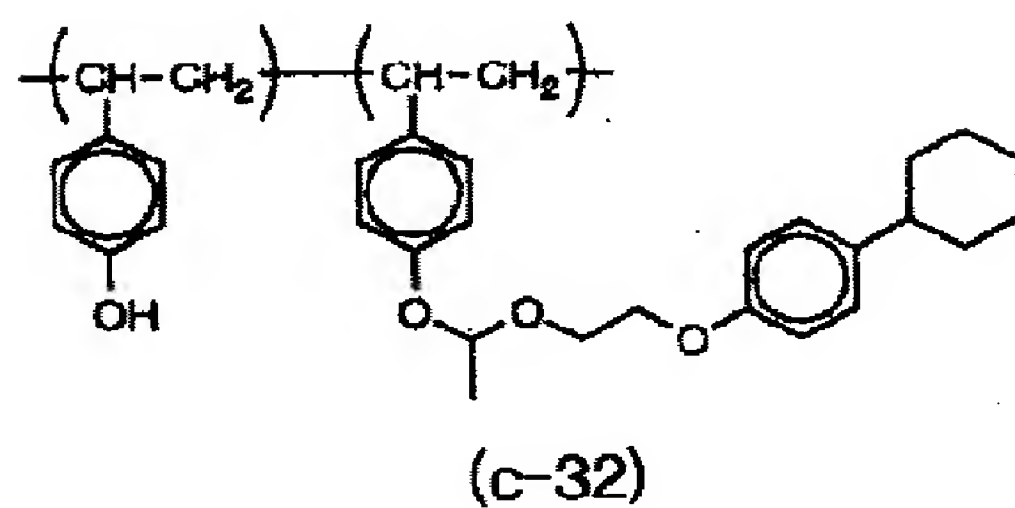
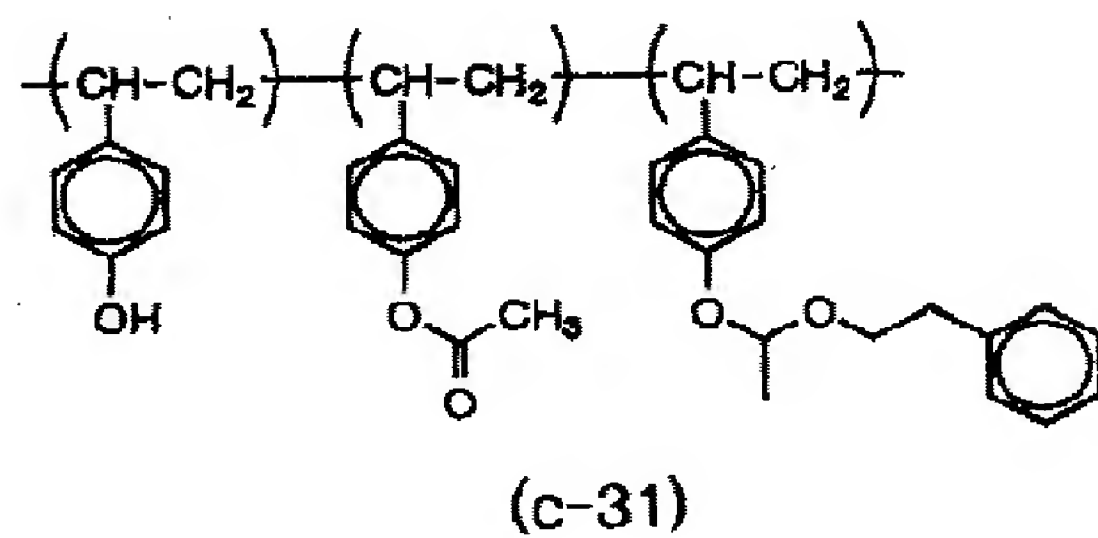
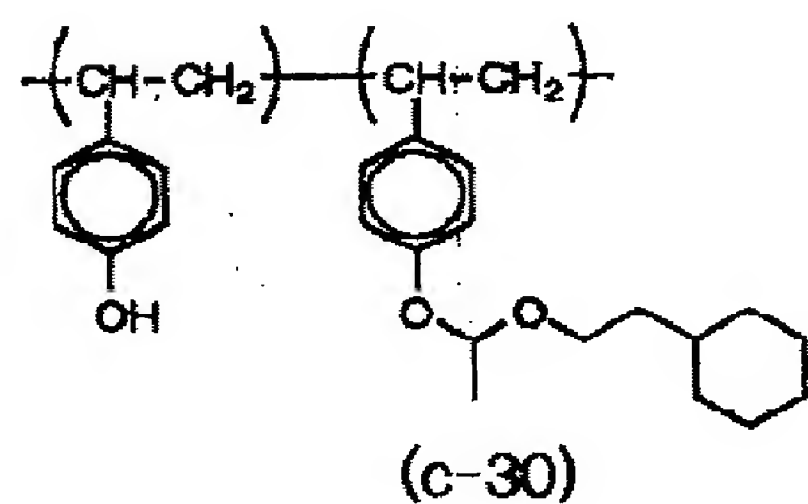
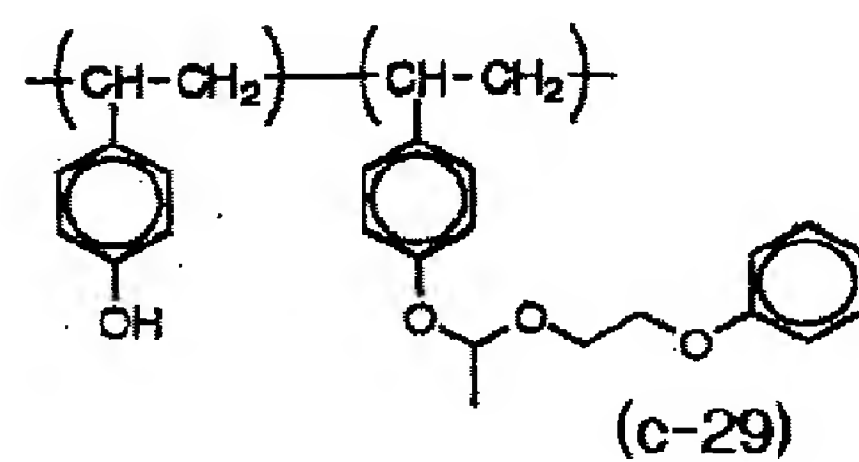
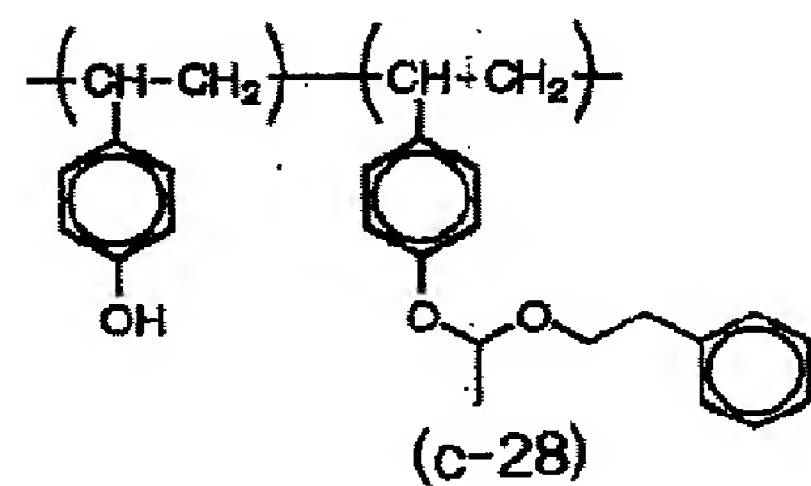
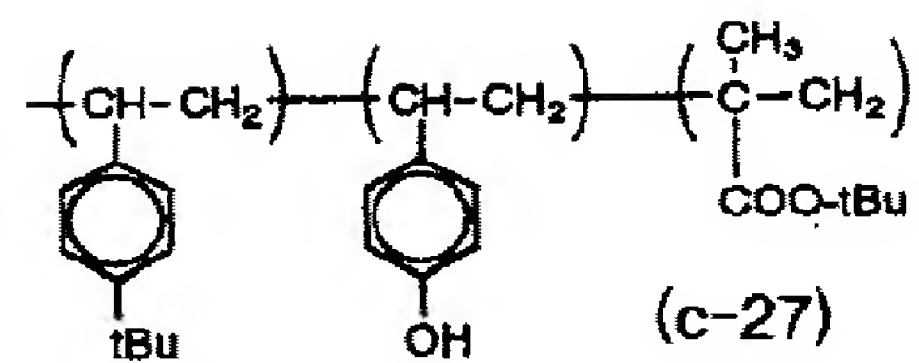
133

134

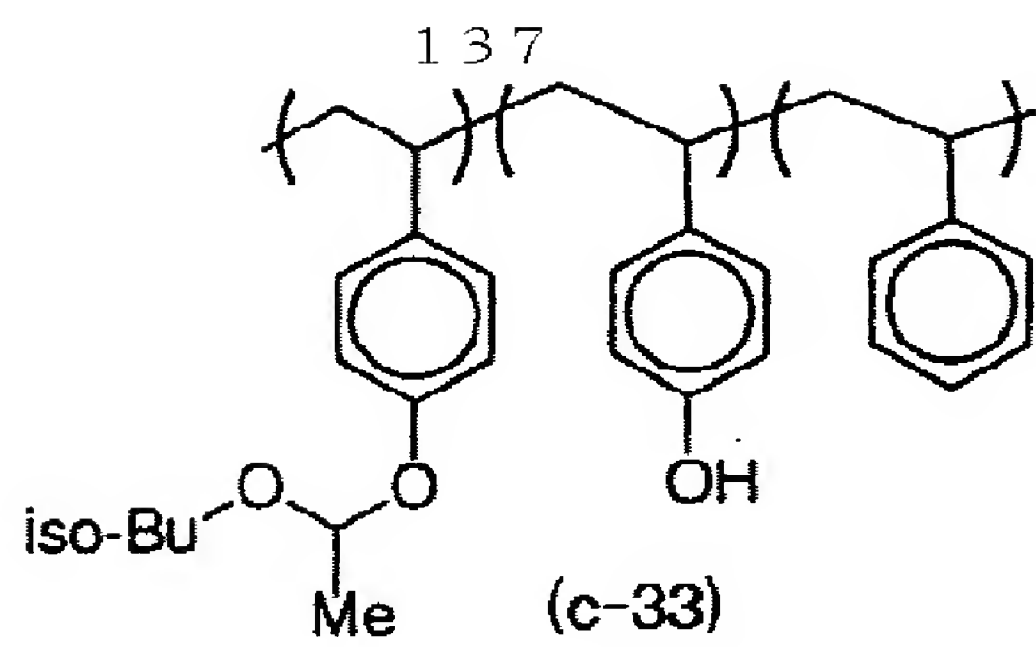
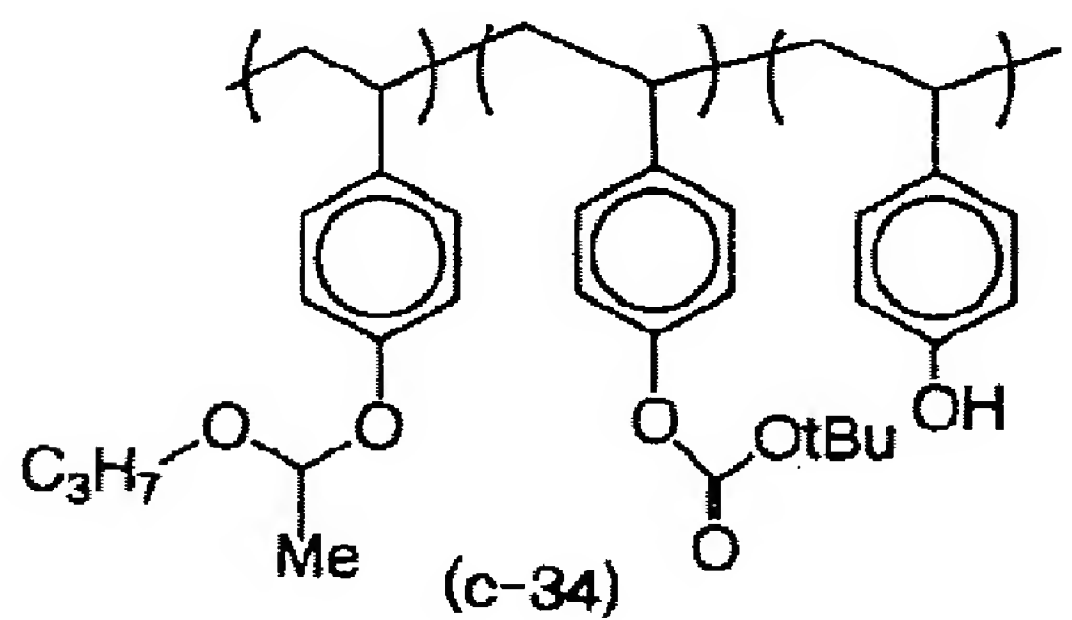


【0201】

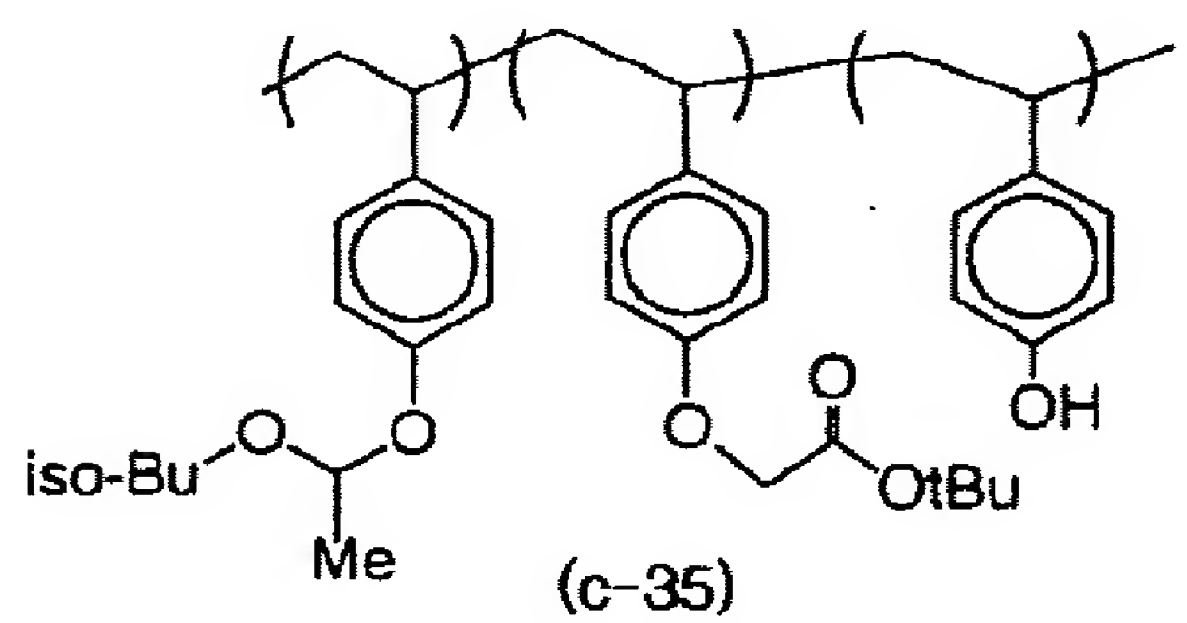
\* \* 【化96】

$$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}-\text{CH}_2)\text{---}(\text{CH}-\text{CH}_2)\text{---}(\text{C}-\text{CH}_2)\text{---} \\ \text{Ph} \quad \text{p-H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{OH} \quad \quad \text{COO-tBu} \end{array} \quad (\text{c-26})$$


【化9 7】

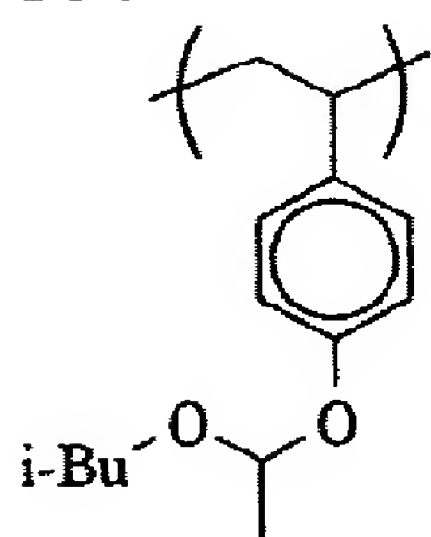
【0203】  
【化98】

10

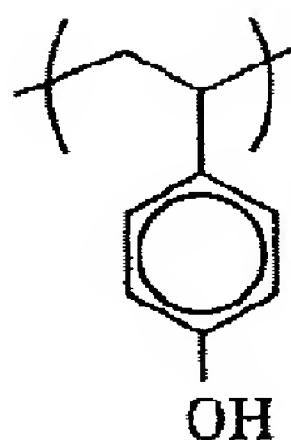


20

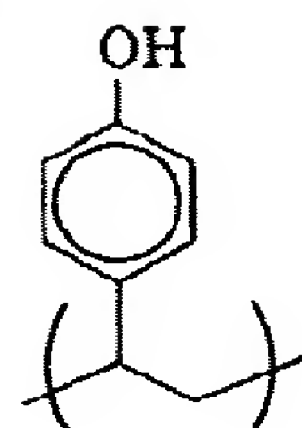
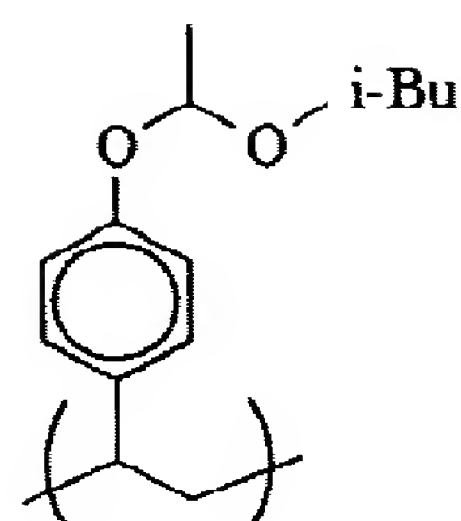
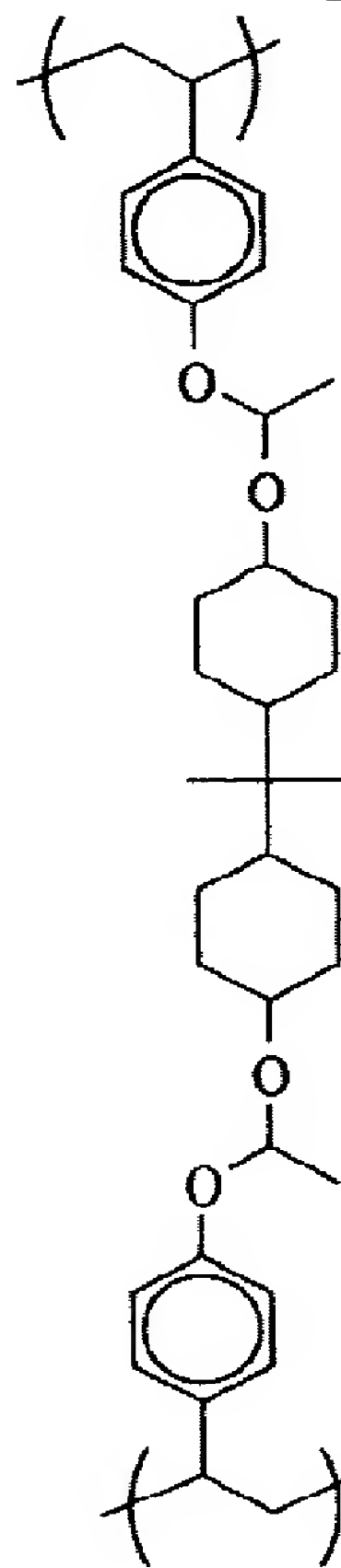
139



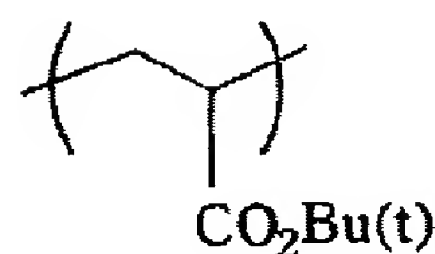
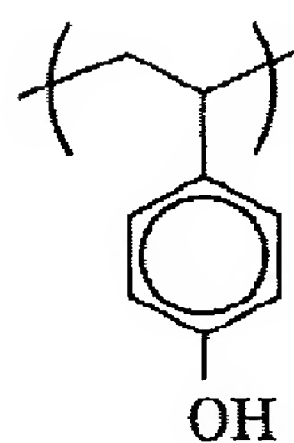
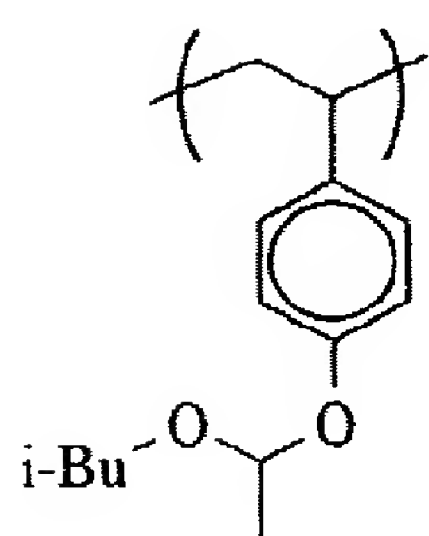
(71)



140



(c-36)



(c-37)

【0204】酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数（B）と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数（S）をもって、 $B / (B + S)$  で表される。含有率は好ましくは0.01～0.7、より好ましくは0.05～0.50、更に好ましくは0.05～0.40である。 $B / (B + S) > 0.7$  ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良やスカムの原因となり好ましくない。一方、 $B / (B + S) < 0.01$  では、パターン側壁に顕著に定在波が残ることがあるので好ましくない。

【0205】成分(C)の重量平均分子量(Mw)は、2,000~200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現象により膜減りが

\*大きく、200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。より好ましくは、5,000~100,000の範囲であり、更に好ましくは8,000~50,000の範囲である。また、分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.0~2.0、特に好ましくは1.0~1.6であり、分散度が小さいほど、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。また、成分(C)は、2種類以上組み合わせて使用してもよい。

## 141

【0206】成分(C)の組成物中の使用量は、各々全組成物の固形分に対して40～99重量%が好ましく、より好ましくは50～90重量%である。

【0207】〔IV〕(D)水に不溶で、アルカリ現像液に可溶な樹脂(以下、「(D)成分」あるいは「(D)アルカリ可溶性樹脂」ともいう)本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物において、(D)成分として、水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂を用いることができる。(D)成分を用いる場合、上記(C)成分である酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を配合する必要は必ずしもない。勿論、(C)成分との併用を排除するものではない。

【0208】本発明に用いられる(D)アルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5～30モル%のO-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0209】特に好ましい(D)アルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びo-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化、もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0210】所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-ブチルフ

## 142

エノール、p-オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0211】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 $\alpha$ -フェニルプロピルアルデヒド、 $\beta$ -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0212】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000～30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000～20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～200000、より好ましくは5000～100000である。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらの(D)アルカリ可溶性樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0213】尚、本発明において、カチオン重合とは、生長鎖がカルボニウムイオンやオキソニウムイオンのよ

10

20

30

40

50



## 143

うに正イオンである付加重合のことをいう。本発明においては、このようなカチオン重合をし得るモノマーをカチオン重合性の機能を有する化合物という。ビニル化合物を例にあげると、ビニルモノマーのカチオン重合性はラジカル重合で用いられている $Q-e$ 値で議論できる。即ち、 $e$ 値が約 $-0.3$ より小さくなるとカチオン重合性を示すことが知られている。

## 【0214】[V](E)カチオン重合性化合物

本発明に用いられるカチオン重合性化合物としては、カチオン重合性の機能を有する化合物であればいずれの化合物でも使用することができるが、好ましくはビニル化合物、シクロアルカン化合物、環状エーテル化合物、ラクトン化合物、アルデヒド化合物等が挙げられる。ビニル化合物としては後述するビニルエーテル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メトキシスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $o$ -クロロスチレン、 $m$ -クロロスチレン、 $p$ -クロロスチレン、 $o$ -ニトロスチレン、 $m$ -ニトロスチレン、 $p$ -ブロモスチレン、3,4-ジクロロスチレン、2,5-ジクロロスチレン、 $p$ -ジメチルアミノスチレン等のスチレン類、2-イソプロペニルフラン、2-ビニルベンゾフラン、2-ビニルジベンゾフラン等のビニルフラン類、2-イソプロペニルチオフェン、2-ビニルフェノキサチン等のビニルチオフェン類、 $N$ -ビニルカルバゾール類、ビニルナフタリン、ビニルアントラセン、アセナフチレン等を用いることができる。

【0215】シクロアルカン化合物としては、フェニルシクロプロパン、スピロ[2,4]ヘプタン、スピロ[2,5]オクタン、スピロ[3,4]オクタン、4-メチルスピロ[2,5]オクタン、スピロ[2,7]デカン等を用いることができる。環状エーテル化合物としては、4-フェニル-1,3-ジオキササン等のジオキササン類、3,3-ビスクロロメチルオキセタン等のオキセタン類、トリオキササン、1,3-ジオキセパン等の化合物を用いることができる。更にアリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等のグリシジルエステル類、エポコートの商品名で市販されているビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等の化合物を用いることができる。

【0216】ラクトン化合物としては、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン等の化合物を用いることができる。

【0217】アルデヒド化合物としては、バレアルデヒド、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノ

## 144

ナナール、デカナール、シクロヘキサンカルバルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等の脂肪族飽和アルデヒド化合物、メタアクロレイン、クロトンアルデヒド、2-メチル-2-ブテナール、2-ブチナール、サフラナール等の脂肪族不飽和アルデヒド化合物、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、シンナムアルデヒド等の芳香族アルデヒド化合物、トリブromoアセトアルデヒド、2,2,3-トリクロロブチルアルデヒド、クロロベンズアルデヒド等のハロゲン置換アルデヒド化合物、グリセルアルデヒド、アルドール、サリチルアルデヒド、 $m$ -ヒドロキシベンズアルデヒド、2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド、ピペロナール等のヒドロキシ及びアルコキシ置換アルデヒド化合物、アミノベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド等のアミノ及びニトロ置換アルデヒド化合物、スクシナルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物、フェニルグリオキサール、ベンゾイルアセトアルデヒド等のケトアルデヒド化合物及びこれらの誘導体を用いることができる。

【0218】カチオン重合性化合物としては、本発明の効果が顕著になる点で、ビニル化合物が好ましく、より好ましくはビニルエーテル化合物であり、特に一般式[A]で表わされる化合物が好ましい。一般式(A)において、 $R_a$ 、 $R_b$ 及び $R_c$ がアリール基の場合、一般に4~20個の炭素原子を有し、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルメルカプト基、アミノアシル基、カルボアルコキシ基、ニトロ基、スルホニル基、シアノ基又はハロゲン原子により置換されていてよい。ここで、炭素数4~20個のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

【0219】 $R_a$ 、 $R_b$ 及び $R_c$ がアルキル基を表す場合には、炭素数1~20の飽和又は不飽和の直鎖、分岐又は脂環のアルキル基を示し、ハロゲン原子、シアノ基、エステル基、オキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はアリール基により置換されていてよい。ここで、炭素数1~20個の飽和又は不飽和の直鎖、分岐又は脂環のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、ペンテニル基、2-ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、

10

20

30

40

50

## 145

シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等を例示することができる。

【0220】また、 $R_a$ 、 $R_b$ 及び $R_c$ のいずれか2つが結合して形成する飽和又はオレフィン性不飽和の環、具体的には、シクロアルカン又はシクロアルケンとしては、通常3～8、好ましくは5又は6個の環員を表す。

【0221】本発明において、一般式(A)において、好ましいのは、 $R_a$ 、 $R_b$ 及び $R_c$ のうちひとつがメチル基、もしくはエチル基で、残りが水素原子であるエノールエーテル基、更に好ましいのは $R_a$ 、 $R_b$ 及び $R_c$ がすべて水素である下記一般式[A-1]である。

【0222】一般式[A-1]  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$  ( $R$ : アルキル、置換アルキル)

ここでアルキル基は、炭素数1～30個の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基である。置換アルキル基は、炭素数1～30個の直鎖状、分岐状あるいは環状の置換アルキル基である。

【0223】上記において、炭素数1～30個の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、エチル基、直鎖状、分岐状あるいは環状のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。上記において、アルキル基の更なる置換基として好ましいものは、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基、アシロキシ

## 146

基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、イミド基、ヒドロキシメチル基、

$-\text{O}-\text{R}_{1001}$ 、

$-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{1002}$ 、

$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{1003}$ 、

$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_{1004}$ 、

$-\text{S}-\text{R}_{1005}$ 、

$-\text{C}(=\text{S})-\text{R}_{1006}$ 、

10  $-\text{O}-\text{C}(=\text{S})-\text{R}_{1007}$ 、

$-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-\text{R}_{1008}$ 、

等の置換基が挙げられる。ここで、 $R_{1001}\sim R_{1008}$ は、各々独立に、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、イミド基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}_{1009}$  (ここで $n$ は1～20の整数を表し、 $R_{1009}$ は水素原子又はアルキル基を表す)、置換基を有していてもよい、アリール基又はアラルキル基 (ここで、置換基としては、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基、アリール基、アラルキル基を挙げることができる) を表す。

【0224】一般式(A)で表わされる化合物としては、以下に示すものが好ましい態様として挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0225】

【化99】

147

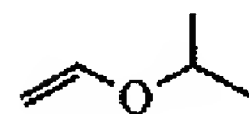
A-1



A-2



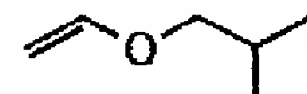
A-3



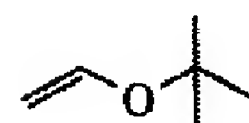
A-4



A-5



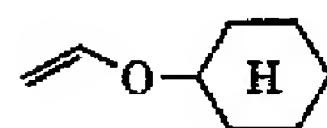
A-6



A-7



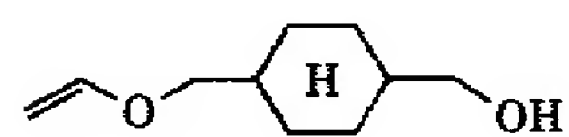
A-8



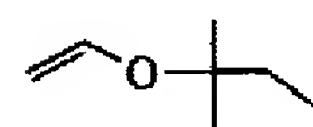
A-9



A-10



A-11



A-12



A-13

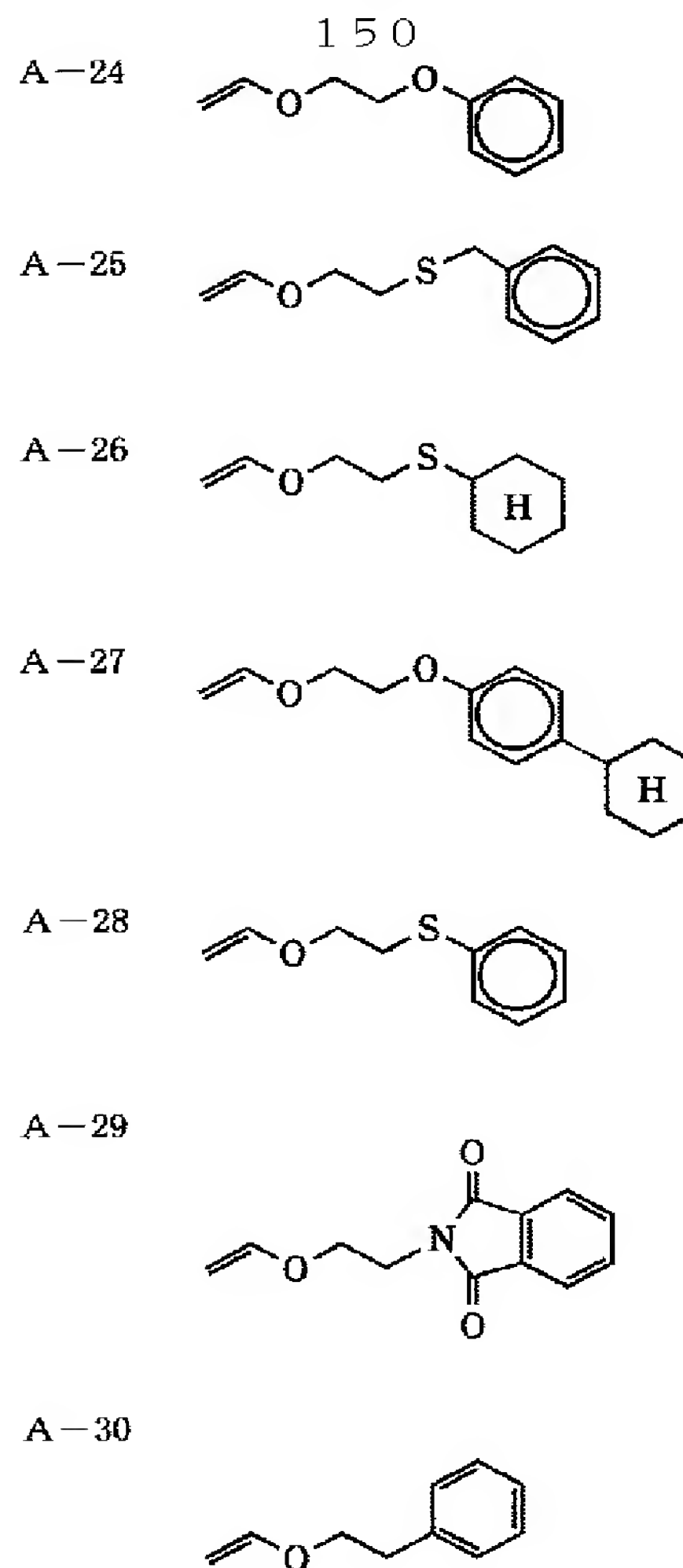


A-14



【0226】

【化100】



【0228】上記一般式〔A-1〕で示される化合物の  
30 合成法としては、例えばStephen. C.Lapin, Polymers P  
aint Colour Journal, 179(4237), 321(1988)に記載さ  
れている方法、即ち、アルコール類もしくはフェノール  
類とアセチレンとの反応、又はアルコール類もしくはフェ  
ノール類とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反  
応により合成することができる。また、カルボン酸化合  
物とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応によっ  
ても合成することができる。

【0229】本発明のレジスト組成物中の、(E)カチオン重合性化合物(好ましくは上記一般式(A)で表される化合物)の添加量としては、組成物全重量(固形分)に対して0.5~50重量%が好ましく、より好ましくは3~30重量%である。

【０２３０】ここで、本発明の組成物の構成例を以下に例示する。しかし、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

- 1) 上記成分(A)、上記成分(B)及び上記成分(C)を含むポジ型電子線又はX線用レジスト組成物。
- 2) 上記成分(A)、上記成分(B)、上記成分(D)を含むポジ型電子線又はX線用レジスト組成物。

50 3) 上記成分(A)、上記成分(B)、上記成分(C)

## 151

及び上記成分(D)を含むポジ型電子線又はX線用レジスト組成物。

上記成分に、更に(E)カチオン重合性化合物、及び／又は(F)界面活性剤を添加することができる。上記各構成例において、1)の成分(C)、2)の成分(D)及び3)の成分[(C)+(D)]の組成物中の使用量は、各々全組成物の固形分に対して40～99重量%が好ましく、より好ましくは50～90重量%である。

【0231】前記成分(B)の組成物中の使用量は、上記各構成例いずれでも、全組成物の固形分に対し3～45重量%が好ましく、より好ましくは5～30重量%、更に好ましくは10～20重量%である。

【0232】その他本発明には、(F)フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤とは、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子とシリコン原子の両方を含む界面活性剤が挙げられる。例えば、エフトップEF301、EF303(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC-101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。また、ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。これらの(F)界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常、0.001～0.5重量%、好ましくは0.002～0.3重量%である。

【0233】フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の界面活性剤を併用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類

## 152

等のノニオン系界面活性剤、アクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロ- No. 75, No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上を組み合わせ添加することもできる。

【0234】本発明で用いることのできる有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)構造を挙げることができる。

【0235】

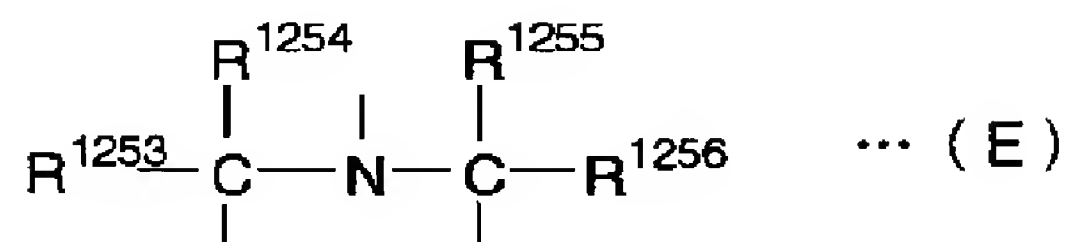
【化102】



【0236】ここで、 $\text{R}^{1250}$ 、 $\text{R}^{1251}$  および  $\text{R}^{1252}$  は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $\text{R}^{1251}$ と $\text{R}^{1252}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

【0237】

【化103】



【0238】式中、 $\text{R}^{1253}$ 、 $\text{R}^{1254}$ 、 $\text{R}^{1255}$  および  $\text{R}^{1256}$  は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を表す。

【0239】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のア



## 153

ミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラズリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0240】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラズリン、3-ピラズリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダール等が挙げられ、中でも好ましくは、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0241】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。含窒素塩基性化合物の使用量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満ではその添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0242】〔VI〕本発明に使用されるその他の成分  
本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物には必要

## 154

に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含むことができる。

【0243】本発明で利用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0244】このフェノール化合物の好ましい添加量は(D)アルカリ可溶性樹脂に対して2~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0245】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することができる。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で利用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0246】レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラール、4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-( $\alpha$ -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[ $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を

挙げることができる。

【0247】本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、炭素数6から9の直鎖状ケトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用することができる。本発明において、塗布溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、炭素数6から9の直鎖状ケトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが特に好ましく、これにより、面内均一性に優れるようになる。炭素数6から9の直鎖状ケトンとしては、2-ヘプタノン、2-オクタノン等が挙げられる。

【0248】半導体の更なる進歩を追求していくと本質的な高解像力等の性能に加え、感度、塗布性、最小塗布必要量、基板との密着性、耐熱性、組成物の保存安定性等の種々の観点より高性能の組成物が要求されている。最近では、出来上がりのチップの取れる絶対量を増やすため大口径のWaferを使用してデバイスを作成する傾向にある。特に、電子線、X線用レジストの場合、電子線照射装置内の高真空下で露光されるので、排気時間等を考慮するとスループットの低下が懸念され、より大口径のWaferに塗布する状況が増えてくる。しかしながら、大口径に塗布すると、塗布性、特に面内の膜厚均一性の低下が懸念されるため、大口径のWaferに対しての膜厚面内均一性の向上が要求されている。この均一性を確認することができる手法としてWafer内の多数点で膜厚測定を行い、各々の測定値の標準偏差をとり、その3倍の値で均一性を確認することができる。この値が小さい程面内均一性が高いと言える。値としては、標準偏差の3倍の値が100以下が好ましく、50以下がより好ましい。

【0249】本発明のレジスト組成物は、溶剤に溶かした後濾過することができる。そのために使用されるフィルターは、レジスト分野で使用されるものの中から選択

され、具体的にはフィルターの材質が、ポリエチレン、ナイロン又はポリスルフォンを含有するものが使用される。より具体的には、ミリポア社製のマイクロガード、マイクロガードPlus、マイクロガードミニケム-D、マイクロガードミニケム-D PR、ミリポア オブチマイザーDEV/DEV-C、ミリポア オブチマイザー16/14、ポール社製のウルチボアN66、ボジダイン、ナイロンファルコン等が挙げられる。また、フィルターの孔径については下記の方法により確認したものを使用できる。つまり超純水中にPSL標準粒子（ポリスチレンラテックスビーズ 粒子径0.100 $\mu$ m）を分散させて、チューブポンプにてフィルター1次側に連続的に定流量で流し、チャレンジ濃度をパーティクルカウンターにより測定し、90%以上捕捉できたものを孔径0.1 $\mu$ mフィルターとして使用できる。

【0250】本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0251】本発明の組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0252】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

〔合成例1：ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン)共重合体の合成〕常法に基づいて脱水、蒸留精製したp-tert-ブトキシスチレンモノマー35.25g(0.2モル)及びスチレンモノマー5.21g(0.05モル)をテトラヒドロフラン100mlに溶解した。窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン150mlに溶解した。



157

これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5Lの超純水に再沈し、この樹脂を汙別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mlに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン)共重合体を得た。

【0253】〔合成例2：樹脂例(c-21)の合成〕p-アセトキシスチレン32.4g(0.2モル)及びメタクリル酸n-ブチル7.01g(0.07モル)を酢酸ブチル120mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール200mlに溶解した。これに水酸化ナトリウム7.7g

(0.19モル)/水50mlの水溶液を添加し、1時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水200mlを加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を汉別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mlに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸n-ブチル)共重合体を得た。

【0254】〔合成3：樹脂例(c-3)の合成〕ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(日本曹達社製VP-8000)10gをピリジン50mlに溶解させ、これに室温で攪拌下、二炭酸ジ-n-ブチル3.63gを滴下した。室温で3時間攪拌した後、イオン交換水1L/濃塩酸20gの溶液に滴下した。析出した粉体をろ過、水洗、乾燥すると、樹脂例(c-3)が得られた。

【0255】〔合成4：樹脂例(c-33)の合成〕p-シクロヘキシルフェノール83.1g(0.5モル)を300mlのトルエンに溶解し、次いで2-クロロエチルビニルエーテル150g、水酸化ナトリウム25g、テトラブチルアンモニウムブロミド5g、トリエチルアミン60gを加えて120℃で5時間反応させた。反応液を水洗し、過剰のクロエチルビニルエーテルとトルエンを留去し、得られたオイルを減圧蒸留にて精製すると4-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテルが得られた。ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(日本曹達社製VP-8000)20g、4-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル6.5gをTHF80mlに溶解し、これにp-トルエンスルホン酸0.01gを添加して室温で18時間反応させた。反応液を蒸留水5Lに激しく攪拌しながら滴下し、析出する粉体をろ過、乾燥すると樹脂例(c-33)が得られた。

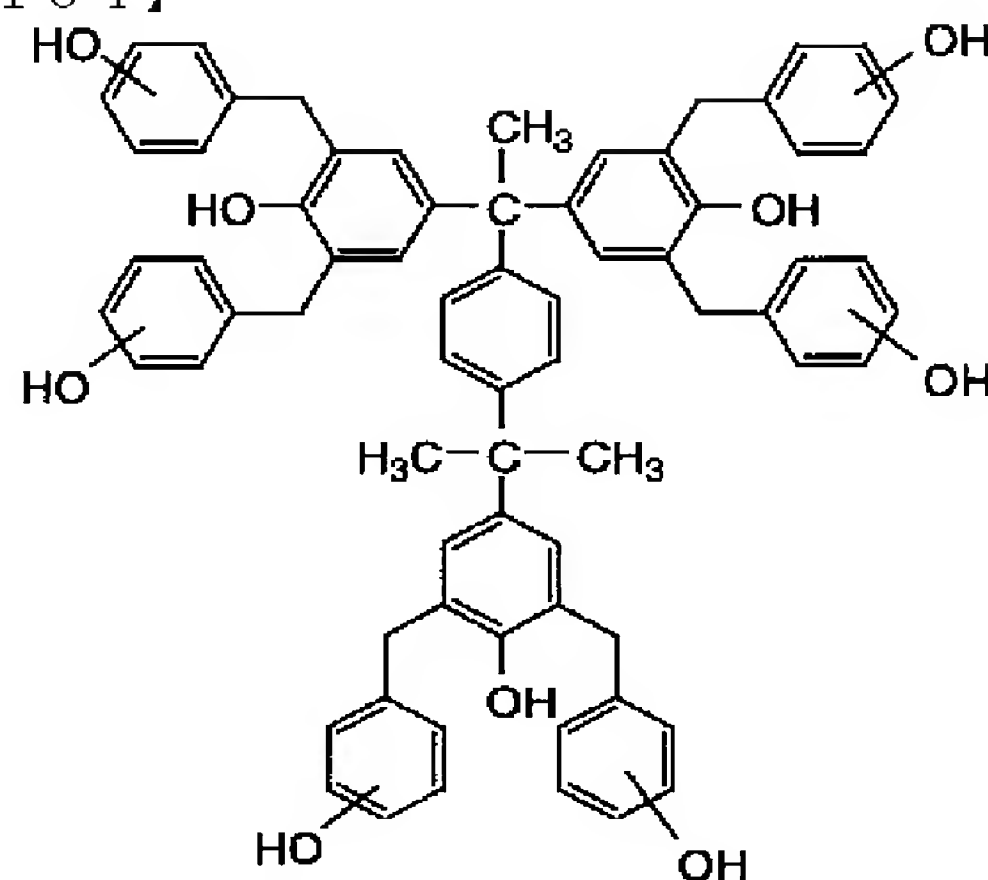
158

【0256】樹脂例(c-4)、(c-28)、(c-30)も対応する幹ポリマーとビニルエーテルを用いて、同様の方法により合成した。

【0257】(溶解阻止剤化合物の合成例-1：化合物例Ih-10の合成)下記化合物(Ih-10-raw：本州化学工業製)20gをN,N-ジメチルホルムアミド/酢酸エチル混合溶媒に溶解し、水酸基の等モルのブromo酢酸n-ブチルを加えた。攪拌しながら、コリン水溶液(50重量%)を水酸基と等モル量滴下し、室温で4時間攪拌した。コリンと等モル量の酢酸を加えて攪拌し、水を加えて酢酸エチルで抽出した。乾燥して固体(Ih-n)19gを得た。

【0258】

【化104】



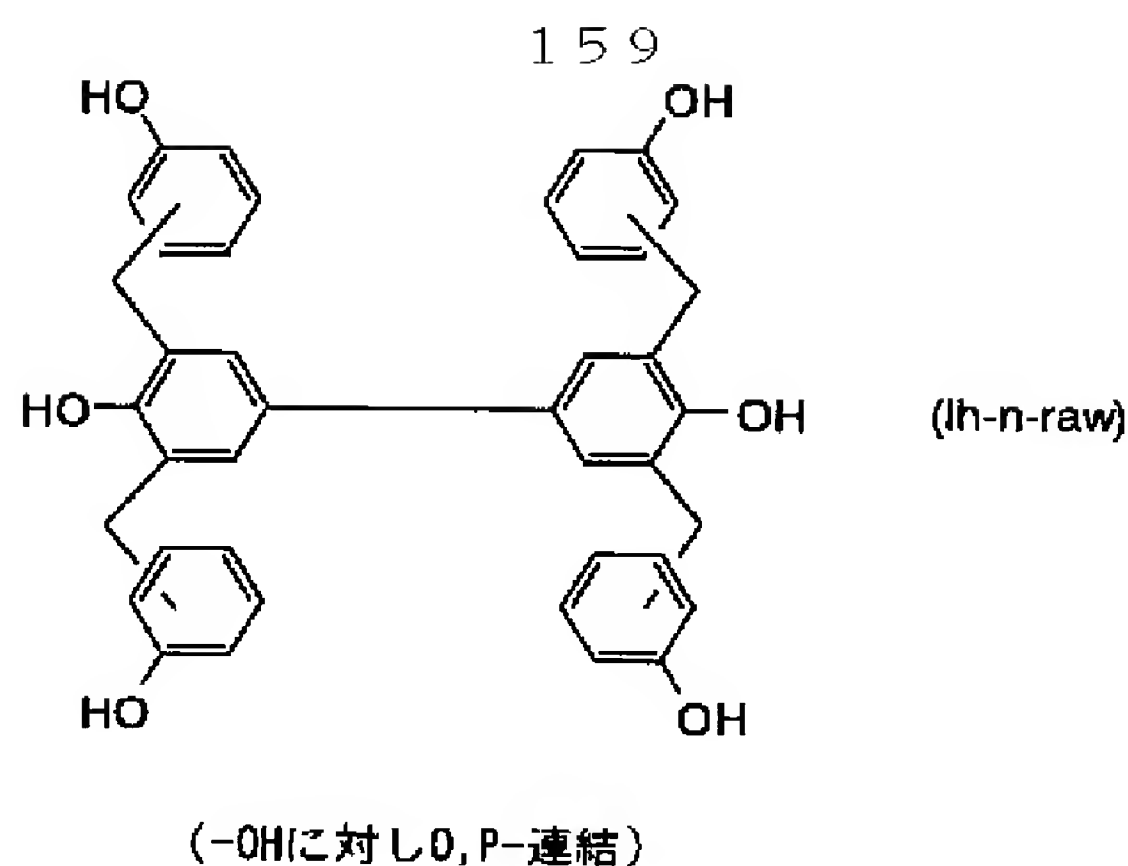
【0259】他の溶解阻止化合物も同様に合成した。

【0260】

【0261】(溶解阻止剤化合物の合成例-2：化合物例Ih-n合成)下記化合物(Ih-n-raw：本州化学工業製)20gをN,N-ジメチルホルムアミド/酢酸エチル混合溶媒に溶解し、水酸基の等モルのブromo酢酸n-ブチルを加えた。攪拌しながら、コリン水溶液(50重量%)を水酸基と等モル量滴下し、室温で4時間攪拌した。コリンと等モル量の酢酸を加えて攪拌し、水を加えて酢酸エチルで抽出した。乾燥して固体(Ih-n)18gを得た。他の溶解阻止化合物も同様に合成した。

【0262】

【化105】



【0263】〔一般式(A)で表される化合物の合成例〕

(合成例-1) 前記A-22(ベンゾイルオキシエチルビニルエーテル)の合成安息香酸244g(2mol)を3000mlのトルエンに溶解し、次いで2-クロロエチルビニルエーテル320gを加え、更に水酸化ナトリウム88g、テトラブチルアンモニウムブロミド25g、トリエチルアミン100gを加えて、120℃にて5時間加熱撹拌した。反応液を水洗し、減圧留去にて過剰の2-クロロエチルビニルエーテルとトルエンを除去した。得られたオイル分から、減圧留去により目的物であるベンゾイルオキシエチルビニルエーテルを300g得た。

(合成例-2~8) 前記A-23~A-29の合成

上記A-22の合成と同様にして、前記A-23~A-29を合成した。

【0264】〔1〕実施例1-1~1-34、比較例1-101~1-104

(1)レジストの塗設

下記表1~2に示した成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.2gに溶解させ、これを0.1μmのテフロン(登録商標)フィルターによりろ過してレジスト溶液を調製した。各試料溶液をスピナーを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、120℃、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.3μmのレジスト膜を得た。

【0265】(2)レジストパターンの作成

このレジスト膜に電子線描画装置(加圧電圧50KeV)を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ110℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。得られたコンタクトホールパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

【0266】(3)感度及び解像力の評価

コンタクトホールパターンでの限界解像力(ホールの最小直径)を解像力とし、更にその限界解像力を解像できる最小照射量を感度とした。

【0267】

【表1】

表 1

	樹脂(g)	酸発生剤(g)	溶解阻止化合物(g)	有機塩基化合物(g)	溶剤(g)
実施例 1-1	PHS (1.37)	I-9 (0.09)	lh-1 (0.34)	TPI (0.009)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)
実施例 1-2	同上	同上	lh-2 (0.34)	同上	同上
実施例 1-3	同上	同上	lh-3 (0.34)	同上	同上
実施例 1-4	同上	同上	lh-4 (0.34)	同上	同上
実施例 1-5	同上	同上	lh-5 (0.34)	同上	同上
実施例 1-6	同上	同上	lh-6 (0.34)	同上	同上
実施例 1-7	同上	同上	lh-7 (0.34)	同上	同上
実施例 1-8	同上	同上	lh-8 (0.34)	同上	同上
実施例 1-9	同上	同上	lh-9 (0.34)	同上	同上
実施例 1-10	同上	同上	lh-10 (0.34)	同上	同上
実施例 1-11	同上	同上	lh-11 (0.34)	同上	同上
実施例 1-12	同上	同上	lh-12 (0.34)	同上	同上
実施例 1-13	同上	同上	lh-13 (0.34)	同上	同上
実施例 1-14	同上	同上	lh-14 (0.34)	同上	同上
実施例 1-15	同上	同上	lh-15 (0.34)	同上	同上
実施例 1-16	同上	同上	lh-16 (0.34)	同上	同上
実施例 1-17	同上	同上	lh-17 (0.34)	同上	同上
実施例 1-18	同上	同上	lh-18 (0.34)	同上	同上
実施例 1-19	同上	同上	lh-19 (0.34)	同上	同上
実施例 1-20	同上	同上	lh-20 (0.34)	同上	同上

163

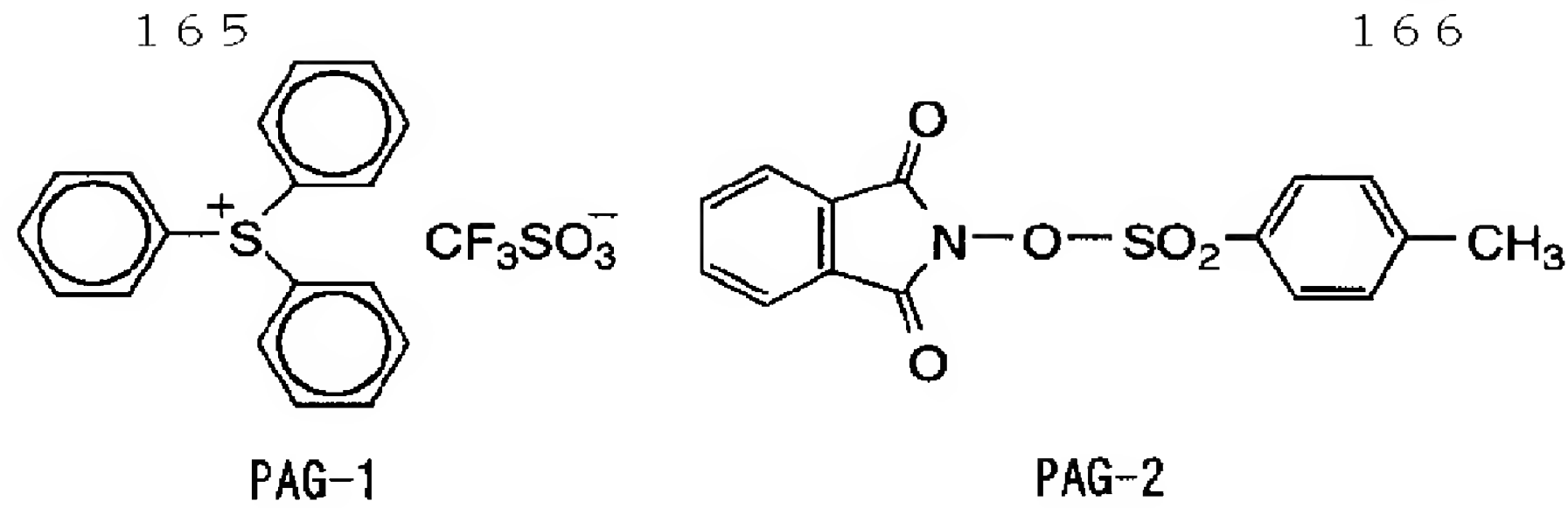
164

表2

	樹脂(g)	酸発生剤(g)	溶解阻止化合物(g)	有機塩基化合物(g)	溶剤(g)
実施例 1-21	PHS (1.37)	I-9 (0.09)	lh-21 (0.34)	TPI (0.009)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)
実施例 1-22	同上	同上	lh-22 (0.34)	同上	同上
実施例 1-23	c-3 (1.27)	同上	lh-1 (0.44)	同上	同上
実施例 1-24	c-4 (1.27)	同上	同上	同上	同上
実施例 1-25	c-21 (1.27)	同上	同上	同上	同上
実施例 1-26	c-28 (1.27)	同上	同上	同上	同上
実施例 1-27	c-33 (1.27)	同上	同上	同上	同上
実施例 1-28	PHS (1.37)	II-1 (0.09)	lh-1 (0.34)	同上	同上
実施例 1-29	同上	III-1 (0.09)	同上	同上	同上
実施例 1-30	同上	I-9とII-1の混合物 (0.09)	同上	同上	同上
実施例 1-31	同上	PAG-1 (0.09)	同上	同上	同上
実施例 1-32	同上	PAG-2 (0.09)	同上	同上	同上
実施例 1-33	同上	I-9 (0.09)	(lh-1/(41)) (0.20/0.14)	同上	同上
実施例 1-34	同上	同上	(lh-1/(43)) (0.20/0.14)	同上	同上
比較例 1-101	同上	同上	(41) (0.34)	同上	同上
比較例 1-102	同上	同上	(43) (0.34)	同上	同上
比較例 1-103	同上	PAG-1 (0.09)	(41) (0.34)	同上	同上
比較例 1-104	同上	PAG-2 (0.09)	(43) (0.34)	同上	同上

【0269】酸発生剤PAG-1、PAG-2は、下記の通りである。

\* 【0270】  
\* 【化106】



【0271】使用したバインダー樹脂の組成、物性等は以下の通りである。

(c-3) : p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボキシスチレン共重合体 (モル比 : 80/20)、重量平均分子量13000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.4

(c-4) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-エトキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比 : 70/30)、重量平均分子量12000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.3

(c-21) : p-ヒドロキシスチレン/tert-ブチルメタクリレート共重合体 (モル比 : 70/30)、重量平均分子量16000、分子量分布 (Mw/Mn) 2.0

(c-22) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-tert-ブトキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比 : 85/15)、重量平均分子量12000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.1

\* (c-28) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-フェネチルオキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比 : 85/15)、重量平均分子量12000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.2

(c-30) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-フェノキシエトキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比 : 85/15)、重量平均分子量13000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.2

(PHS) : ポリ-p-ヒドロキシスチレン (日本曹達 (株) 製、商品名VP-15000)

(PHS/St : 合成例1で合成したもの) : p-ヒドロキシスチレン/スチレン (モル比 : 80/20)、重量平均分子量26000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.9

【0272】

【表3】

\*

表3

	感度( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像力( $\mu\text{m}$ )	プロファイル
実施例 1-1	9	0.06	矩形
実施例 1-2	10	0.07	矩形
実施例 1-3	8	0.07	矩形
実施例 1-4	9	0.06	矩形
実施例 1-5	9	0.05	矩形
実施例 1-6	9	0.08	矩形
実施例 1-7	9	0.07	矩形
実施例 1-8	10	0.05	矩形
実施例 1-9	9	0.08	矩形
実施例 1-10	9	0.06	矩形
実施例 1-11	8	0.06	矩形
実施例 1-12	8	0.06	矩形
実施例 1-13	9	0.07	矩形
実施例 1-14	8	0.07	矩形
実施例 1-15	9	0.07	矩形
実施例 1-16	9	0.07	矩形
実施例 1-17	9	0.07	矩形
実施例 1-18	9	0.05	矩形
実施例 1-19	10	0.07	矩形
実施例 1-20	10	0.05	矩形
実施例 1-21	9	0.07	矩形
実施例 1-22	10	0.05	矩形
実施例 1-23	9	0.05	矩形
実施例 1-24	9	0.08	矩形
実施例 1-25	9	0.08	矩形
実施例 1-26	10	0.05	矩形
実施例 1-27	10	0.07	矩形
実施例 1-28	10	0.07	矩形
実施例 1-29	10	0.06	矩形



表4

	感度( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像力( $\mu\text{m}$ )	プロファイル
実施例 1-30	10	0.06	矩形
実施例 1-31	11	0.10	ほぼ矩形
実施例 1-32	11	0.10	ほぼ矩形
実施例 1-33	10	0.10	矩形
実施例 1-34	8	0.10	矩形
比較例 1-101	9	0.10	ほぼ矩形
比較例 1-102	9	0.11	ほぼ矩形
比較例 1-103	12	0.17	逆テーパー
比較例 1-104	12	0.13	逆テーパー

【0274】表3～4の結果から、本発明のポジ型電子線レジスト組成物は、高解像力で、矩形なパターンプロファイルを与えることが判る。

【0275】表1～2の実施例1-1、1-10、1-28、1-29、1-30と同様な構成で、カチオン重合性化合物であるA-8、A-10、A-12、A-15、A-18、A-22、A-23、A-24、A-25、p-メトキシスチレン、スピロオクタン、カプロラクトン、テレフタルアルデヒドを固形分の10重量%置き換えた組成物は、それぞれ解像力、プロファイル形状の向上を示した。

【0276】また、表1～2の実施例1-1、1-10、1-28、1-29、1-30と同様な構成で、界面活性剤であるトロイゾルS-366(トロイケミカル社製)、メガファックF176(大日本インキ(株)製)、メガファックR08(大日本インキ(株)製)、ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)を溶液組成物の100～300ppm加えた組成物は、それぞれ解像力、プロファイル形状の向上を示した。

【0277】また、表1～2の実施例1-1、1-10、1-28、1-29、1-30と同様な構成で、有機塩基化合物を、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、N-シクロヘキシル-N'-モリホリノエチルチオ尿素、4-ジメチルアミノピリジンに変えた組成物も同様な性能を示した。

【0278】また、表1～2と同様な構成で、溶剤を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝80／20に変更した組成物も同様な性能を示した。

\* 【0279】また、上記表1～2に記載の成分を上記溶剤に溶解し、その上記実施例1-1～1-34の組成物液を0. 1  $\mu\text{m}$ のポリエチレン製フィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。これらの各レジスト溶液について、下記のように面内均一性を評価した。

【0280】(面内均一性) 各レジスト溶液を8 inchシリコンウエハ上に塗布し、上記のようなレジスト層の塗設同様の処理を行い、面内均一性測定用のレジスト塗布膜を得た。これを大日本スクリーン社製Lambda Aにて、塗布膜厚をウエハ直径方向に沿って十字になるように均等に36箇所測定した。各々の測定値の標準偏差をとり、その3倍が50に満たないものを○、50以上のものを×として評価した。その結果、レジスト塗布溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を用いたもの(実施例1～34)は面内均一性が○であった。また、実施例1-1から実施例1-34と同様な構成で、溶剤を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝80／20に変更した組成物も同様な面内均一性を示した。

【0281】(4) 等倍X線露光によるパターンニング 上記実施例1-1と比較例1-101と102の各レジスト組成物を夫々使い、上記(1)と同様の方法で膜厚0. 40  $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。次いで、等倍X線露光装置(ギャップ値; 20 nm)を用いた以外は上記(2)と同様にしてパターンニングを行い、上記(3)と同様の方法でレジスト性能(感度、解像力)を評価した。評価結果を表5に示す。

【0282】

表5

レジスト組成物	感度( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像力( $\mu\text{m}$ )
実施例 1-1	80	0. 07
比較例 1-101	90	0. 10
比較例 1-102	90	0. 10

【0283】上記表5より明らかなように、本発明のレジスト組成物がX線露光においても極めて優れた性能を

## 171

示すことが判る。本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物は、高解像力を有している。

【0284】〔2〕実施例2-1～2-44、比較例2-101～2-106

## (1) レジストの塗設

下記表6～7に示した成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.2gに溶解させ、これを0.1 $\mu$ mのテフロンフィルターによりろ過してレジスト溶液を調製した。各試料溶液をスピナーを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、120℃、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.3 $\mu$ mのレジスト膜を得た。

## 【0285】(2) レジストパターンの作成

## 172

このレジスト膜に電子線描画装置(加圧電圧50KeV)を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ110℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。得られたコンタクトホールパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

## 【0286】(3) 感度、解像力の評価

コンタクトホールパターンでの限界解像力(ホールの最小直径)を解像力とし、更にその限界解像力を解像できる最小照射量を感度とした。

## 【0287】

## 【表5】



表 6

	樹脂 (g)	酸発生剤 (g)	溶解阻止化合物 (g)	カチオン重合性化合物 (g)	界面活性剤 (g)	有機塩基化合物 (g)	溶剤 (g)
実施例 2-1	PHS(1.23)	I-9 (0.08)	Ih-n (0.31)	A-24 (0.18)	なし	TPI (0.009)	フタル酸ジメチル/エチレングリコール(8.5)
実施例 2-2	同上	同上	同上	同上	TROYSOL S-366(0.001)	同上	同上
実施例 2-3	同上	同上	Ih-n(0.20)/(43)(0.11)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-4	同上	同上	Ih-n(0.20)/(41)(0.11)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-5	同上	同上	Ih-a (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-6	同上	同上	Ih-b (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-7	同上	同上	Ih-c (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-8	同上	同上	Ih-d (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-9	同上	同上	Ih-e (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-10	同上	同上	Ih-f (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-11	同上	同上	Ih-g (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-12	同上	同上	Ih-h (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-13	同上	同上	Ih-i (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-14	同上	同上	Ih-j (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-15	同上	同上	Ih-k (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-16	同上	同上	Ih-l (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-17	同上	同上	Ih-m (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-18	同上	同上	Ih-o (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-19	同上	同上	Ih-p (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-20	同上	同上	Ih-q (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-21	同上	同上	Ih-r (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-22	同上	同上	Ih-s (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-23	同上	同上	Ih-t (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-24	同上	同上	Ih-u (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-25	同上	同上	Ih-v (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-26	同上	同上	Ih-w (0.31)	同上	同上	同上	同上

175

176

表 7

	樹脂 (g)	酸発生剤 (g)	溶解阻止化合物 (g)	カチオン重合性化合物 (g)	界面活性剤 (g)	有機塩基化合物 (g)	溶剤 (g)
実施例 2-27	PHS (1.23)	I-9 (0.08)	Ih-x (0.31)	A-24 (0.18)	TROYSOL S-366(0.001)	TPI (0.009)	7°ヒンゲ <sup>®</sup> リコ-ル <sup>®</sup> マ <sup>®</sup> チ <sup>®</sup> ヒ <sup>®</sup> -ラルアセテート (8.5)
実施例 2-28	同上	同上	Ih-y (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-29	同上	同上	Ih-z (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-30	同上	同上	Ih-2a (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-31	同上	同上	Ih-2b (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-32	同上	同上	Ih-2c (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-33	同上	同上	Ih-2d (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-34	c-3(1.13)	同上	Ih-n (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-35	c-4(1.13)	同上	Ih-n (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-36	c-21 (1.13)	同上	Ih-n (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-37	c-28 (1.13)	同上	Ih-n (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-38	c-33 (1.13)	同上	Ih-n (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-39	PHS (1.23)	II-1(0.09)	Ih-n (0.31)	同上	同上	同上	同上
実施例 2-40	同上	III-1(0.09)	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 2-41	同上	I-9とII-1の 混合物(0.09)	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 2-42	PHS (1.37)	I-9 (0.09)	同上	なし	同上	同上	同上
実施例 2-43	PHS (1.23)	PAG-1(0.09)	同上	A-24 (0.18)	同上	同上	同上
実施例 2-44	同上	PAG-2(0.09)	同上	同上	同上	同上	同上
比較例 2-101	同上	I-9 (0.08)	43 (0.31)	同上	なし	同上	同上
比較例 2-102	同上	同上	同上	同上	TROYSOL S-366(0.001)	同上	同上
比較例 2-103	同上	I-9 (0.09)	同上	なし	同上	同上	同上
比較例 2-104	同上	同上	41 (0.31)	A-24 (0.18)	同上	同上	同上
比較例 2-105	同上	PAG-1(0.09)	43 (0.31)	同上	同上	同上	同上
比較例 2-106	同上	PAG-2(0.09)	同上	同上	同上	同上	同上

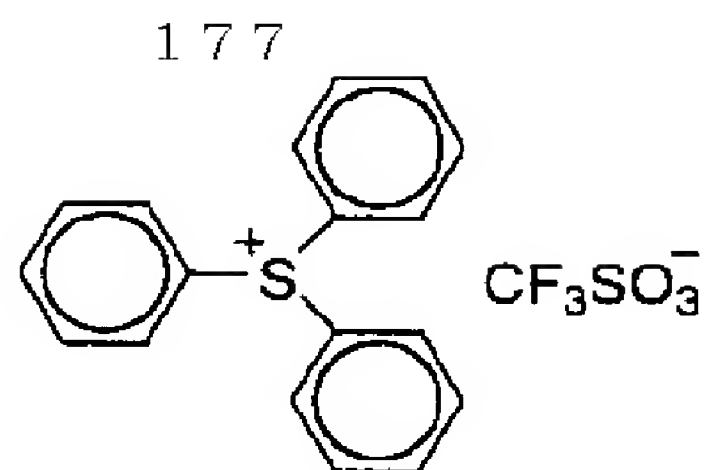
zはすべて-CH<sub>2</sub>COOtBu TPI=2,4,5-トリフェニルイミダゾール PHS=ポリヒドロキシスチレン (日本曹達 (株) 製、VP-8000)

【0289】酸発生剤PAG-1、PAG-2は、下記  
の通りである。

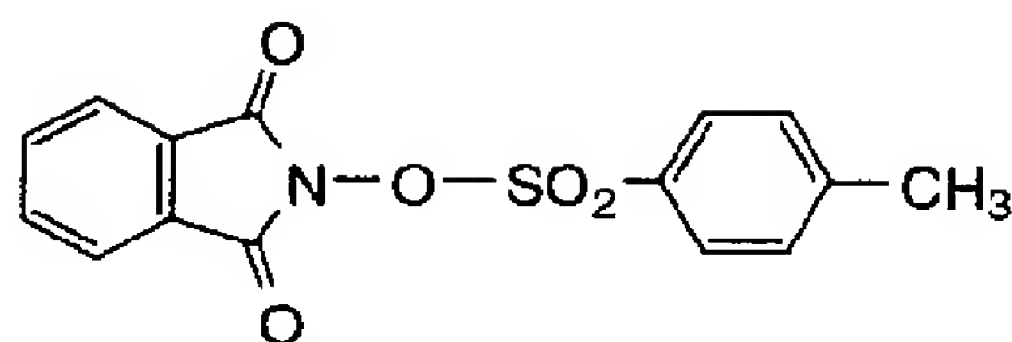
\*

【0290】

【化107】



PAG-1



PAG-2

【0291】使用したバインダー樹脂の組成、物性等は以下の通りである。

(c-3) : p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボキシスチレン共重合体 (モル比 : 80/20)、重量平均分子量13000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.4

(c-4) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-エトキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比 : 70/30)、重量平均分子量12000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.3

(c-21) : p-ヒドロキシスチレン/tert-ブチルメタクリレート共重合体 (モル比 : 70/30)、重量平均分子量16000、分子量分布 (Mw/Mn) 2.0

(c-22) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-tert-ブトキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比 : 85/15)、重量平均分子量12000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.1

\*

10 \* (c-28) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-フェネチルオキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比 : 85/15)、重量平均分子量12000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.2

(c-30) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-フェノキシエトキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比 : 85/15)、重量平均分子量13000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.2

(PHS) : ポリ-p-ヒドロキシスチレン (日本曹達 (株) 製、商品名VP-8000)

20 (PHS/St : 合成例1で合成したもの) : p-ヒドロキシスチレン/スチレン (モル比 : 80/20)、重量平均分子量26000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.9

【0292】

【表7】

	感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	プロファイル
実施例2-1	8	0.11	矩形
実施例2-2	5	0.09	矩形
実施例2-3	8	0.08	矩形
実施例2-4	8	0.07	矩形
実施例2-5	5	0.07	矩形
実施例2-6	6	0.06	矩形
実施例2-7	5	0.08	矩形
実施例2-8	7	0.06	矩形
実施例2-9	4	0.07	矩形
実施例2-10	5	0.06	矩形
実施例2-11	6	0.06	矩形
実施例2-12	5	0.07	矩形
実施例2-13	6	0.07	矩形
実施例2-14	4	0.06	矩形
実施例2-15	5	0.06	矩形
実施例2-16	7	0.06	矩形
実施例2-17	6	0.07	矩形
実施例2-18	5	0.07	矩形
実施例2-19	4	0.07	矩形
実施例2-20	5	0.06	矩形
実施例2-21	5	0.06	矩形
実施例2-22	5	0.07	矩形
実施例2-23	6	0.07	矩形
実施例2-24	4	0.07	矩形
実施例2-25	7	0.06	矩形
実施例2-26	5	0.06	矩形
実施例2-27	6	0.08	矩形
実施例2-28	4	0.07	矩形
実施例2-29	6	0.07	矩形
実施例2-30	7	0.07	矩形

	感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	プロファイル
実施例2-31	5	0.08	矩形
実施例2-32	5	0.06	矩形
実施例2-33	6	0.08	矩形
実施例2-34	7	0.08	矩形
実施例2-35	7	0.08	矩形
実施例2-36	8	0.08	矩形
実施例2-37	7	0.08	矩形
実施例2-38	7	0.06	矩形
実施例2-39	4	0.06	矩形
実施例2-40	5	0.06	矩形
実施例2-41	5	0.06	矩形
実施例2-42	4	0.10	ほぼ矩形
実施例2-43	8	0.11	矩形
実施例2-44	7	0.11	矩形
比較例2-101	10	0.20	ほぼ矩形
比較例2-102	10	0.13	矩形
比較例2-103	9	0.17	逆テーパー
比較例2-104	10	0.13	ほぼ矩形
比較例2-105	20	0.20	逆テーパー
比較例2-106	21	0.22	逆テーパー

【0294】表8～9の結果から、本発明のポジ型電子線レジスト組成物は、高感度を有していることが判る。

【0295】表6～7の実施例2-1～2-4と同様な構成で、カチオン重合性化合物をA-8、A-10、A-12、A-15、A-18、A-22、A-23、A-25、p-メトキシスチレン、スピロオクタン、カプロラクトン、テレフタルアルデヒドに変えた組成物もそれぞれ同様な性能を示した。

【0296】また、表6～7の実施例2-2～2-4と同様な構成で、界面活性剤を、メガファックF176（大日本インキ（株）製）、メガファックR08（大日本インキ（株）製）、ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）に変えた組成物も、それぞれ同様な性能を示した。

【0297】また、表6～7の実施例2-1～2-4と同様な構成で、有機塩基化合物を、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、N-シクロヘキシル-N'-モリホリノエチルチオ尿素、4-ジメチルアミノピリジンに変えた組成物も同様な性能を示した。

【0298】また、表6～7と同様な構成で、溶剤を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝80／20に変更した組成物も同様な性能を示した。

【0299】また、上記表6～7に記載の成分を上記溶剤に溶解し、その上記実施例2-1～2-44の組成物を0.1 $\mu\text{m}$ のポリエチレン製フィルターで濾過して\*

\*レジスト溶液を調製した。これらの各レジスト溶液について、下記のように面内均一性を評価した。

【0300】（面内均一性）各レジスト溶液を8inchシリコンウエハ上に塗布し、上記のようなレジスト層の塗設同様の処理を行い、面内均一性測定用のレジスト塗布膜を得た。これを大日本スクリーン社製Lambda Aにて、塗布膜厚をウエハ直径方向に沿って十字になるように均等に36箇所測定した。各々の測定値の標準偏差をとり、その3倍が50に満たないものを○、50以上のものを×として評価した。その結果、実施例2-1～2-44は面内均一性が○であった。従って、本発明において、シリコン系／フッ素系界面活性剤を用いることが好ましいことが判る。また、実施例2-2から実施例2-44と同様な構成で、溶剤を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝80／20に変更した組成物も同様な面内均一性を示した。

【0301】（6）等倍X線露光によるパターンニング  
上記実施例2-20と比較例2-102と2-104の各レジスト組成物を夫々使い、上記（1）と同様の方法で膜厚0.40 $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。次いで、等倍X線露光装置（ギャップ値；20nm）を用いた以外は上記（2）と同様にしてパターンニングを行い、上記（3）と同様の方法でレジスト性能（感度）を評価した。評価結果を表10に示す。

【0302】表10

レジスト組成物 感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )

実施例 2 - 2 0	6 0
比較例 2 - 1 0 2	9 0
比較例 2 - 1 0 4	9 0

【 0 3 0 3 】 上記表 1 0 より明らかなように、本発明のレジスト組成物が X 線露光においても極めて優れた性能を示すことが判る。本発明のポジ型電子線又は X 線レジスト組成物は、電子線又は X 線露光に対して高感度を有

している。

【 0 3 0 4 】

【 発明の効果 】 本発明によれば、高解像力を有するポジ型電子線又は X 線レジスト組成物、更に高解像力に加えて高感度なポジ型電子線又は X 線レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード' (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R